ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

12

ДЕКАБРЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1960

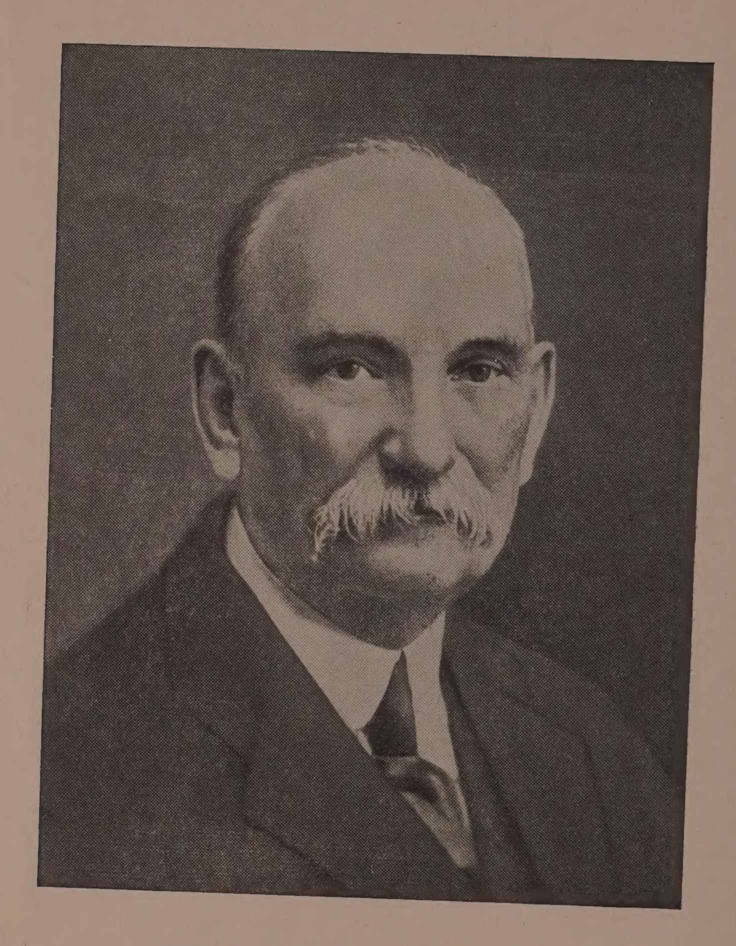
Адрес редакции: Москва, Ленинский проспект, 47
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР
Телефон В 7-00-13, доб. 15

Технический редактор *С. Н. Кондрашова*

Т-16004 Подписано к печати 19.XII.1960 г. Формат бумаги $70 \times 108^1/_{16}$ Бум. л. $7^1/_4$
Печ. л. 19,8+1 вкл. Уч-изд. л. 23,5 Тираж 3325 экз. Заказ 3552

2-я типография Издательства Академии наук СССР, Москва, Шубинский пер., 10





НИКОЛАЙ СЕМЕНОВИЧ КУРНАКОВ

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 12

НИКОЛАЙ СЕМЕНОВИЧ КУРНАКОВ

(к 100-летию со дня рождения)

24 ноября 1860 г. в г. Нолинске (б. Вятской губ.) родился Николай Семенович Курнаков — впоследствии один из выдающихся физико-химиков нашего времени. Научные интересы Николая Семеновича определились весьма рано. В возрасте 14 лет Николай Семенович дома устраивает химическую лабораторию и проводит ряд химических опытов по препаративной и аналитической химии, руководствуясь «Школой химии» Штенгардта и «Химической лабораторией» Штаммера. По окончании Нижегородской военной гимназии в 1877 г. Николай Семенович поступает на горно-заводское отделение в С.П.б. горный институт и успешно заканчивает в 1882 г. со званием горного инженера. Интерес к химическим дисциплинам, проявившийся у Николая Семеновича еще в детские годы, в период пребывания студентом Горного института усилился и в 1880 г. в Записках Минералогического общества он публикует две первые свои работы «О кристаллических формах квасцов» и «О кристаллических формах соли Шлиппе» ($Na_3SbS_4 \cdot 9H_2O$).

Талантливый студент был сразу замечен профессурой Горного института (Д. К. Сушин, К. И. Лисенко и акад. Н. И. Кашкаров) и после окончания института Николай Семенович был оставлен в химической лаборатории института. В том же году Н. С. Курнаков вместе с проф. Н. А. Иосса командируется на Алтайские медеплавильные заводы и главнейшие итоги этой совместной поездки в 1884 г. публикуются в Горном журнале в обширной статье «Выплавка меди, свинца и серебра на Алтайских заводах». В 1883 г. Н. С. Курнаков командируется Горным институтом в Германию для изучения соляного дела, металлургии и пробирного искусства. Время пребывания в заграничной командировке у Николая Семеновича было крайне уплотнено: занятия в лабораториях, слушание лекций в Фрейбергской Горной академии (проф. Винклер, Ледебур, Рихтер), изучение работы солеваренных заводов Пруссии, Лотарингии, Вюртенберга, Бадена, Баварии и Тироля. Обширный материал, собранный в период заграничной командировки, явился основой для написания большого труда «Испарительные системы соляных варниц», который был представлен в Совет Горного института в качестве диссертации для получения звания адъюнкта по кафедре металлургии, галургии и пробирного искусства.

Деятельность Николая Семеновича в качестве адъюнкта Горного института с 1885 по 1893 г. была связана, помимо занятий со студентами по техническому анализу и пробирному искусству, чтения лекций по галургии, технологии топлива, общей металлургии, с началом самостоятельной научной деятельности и серией научно-исследовательских работ с солями платины, кобальта, молибдена, соединениями тиомочевины, исследованием состава воздуха и гремучего газа каменноугольных копей Донецкого бассейна и т. п., наряду с изданием курса лекций по соляному делу.

В 1893 г. Николай Семенович оформляет диссертацию для получения звания профессора Горного института на тему «О сложных металлических основаниях». В этой большой работе Николай Семенович всесторонне рассматривает вопрос о природе сложных металлических оснований с критическим разбором существовавших теорий их строения. При экспериментальных исследованиях комплексных соединений платиновых металлов с тиомочевиной и тиоацетамидом широко используется ряд методов: кристаллических структур, растворимости, показателя преломления, отношения синтезированных соединений к различным реагентам и т. п. Многообразие примененных методов исследования в последующих работах Николая Семеновича позволило ему в дальнейшем провести широкие обобщения по установлению связи между свойствами химических диаграмм и формирующихся при химических реакциях фаз и созданию нового, самостоятельного направления — физико-химического анализа. Для термических исследований Николай Семенович в 1903 г. разрабатывает собственную конструкцию фоторегистрирующего пирометра.

Диапазон работ и возможности их проведения заметно расширились с утверждением Николая Семеновича в звании профессора Горного института, с деятельностью в качестве профессора физической химии в Электротехническом институте (1899—1908 гг.) и особенно с избранием профессором общей химии в Петербургском Политехническом институте (с 1902 по 1930 гг.). При организации Петербургского Политехнического института Николай Семенович вместе с Менделеевым, Меншуткиным и Вальденом принимает самое деятельное участие в устройстве химических лабораторий и преподавании химии. К этому времени Николаем Семеновичем выпускается целая серия работ по исследованию соляных рассолов Куяльницкого и Хаджибейского лиманов, Генического и Перекопских соляных озер, об условиях превращения глауберовой соли в тенардит в соляных озерах и, наконец, об условиях выделения глауберовой соли в Карабугазе. Работа по Карабугазу явилась ярким примером научного решения вопроса о периодическом образовании глауберовой соли. В последующих экспедициях с 1909 г. (с участием Н. И. Подкопаева) впервые была установлена огромная ценность Карабугаза — величайшего в мире месторождения глауберовой соли и безграничного источника для промышленного получения сульфата. Более детальные сведения о Карабугазе были опубликованы в 1916 г. в сборнике по Карабугазу в материалах комиссии по изучению естественных производительных сил России и обоснованы изучением в 1917 г., совместно с С. Ф. Жемчужным, типичной для физико-химического анализа системы: сульфат магния — хлорид натрия — вода. Начатые Николаем Семеновичем исследования и полученные данные по Карабугазу не потеряли своего значения и в настоящее время и являются классическим примером тесной связи науки с производством.

Следует отметить, что в значительной степени организация новых и расширение существовавших химических лабораторий в трех институтах: Горном, Политехническом и Электротехническом обязана исключительно неутомимой деятельности Николая Семеновича, который считал, что основой для научно-исследовательских работ являются, в первую очередь, хорошо оснащенные химические лаборатории. В этом отношении особенный успех был достигнут в Петербургском Политехническом институте, в котором химические лаборатории кафедры общей химии по площади и оснащению долгое время были непревзойденными.

Кипучая деятельность, необычайный энтузиазм в разрешении сложных научных вопросов привлекли в то время большое количество лиц к совместной работе с Николаем Семеновичем Курнаковым. Его ученики: С. Ф. Жемчужный, Н. А. Пушин, Н. И. Подкопаев, Г. Ю. Жуковский, Н. С. Константинов, Г. Г. Уразов, Н. И. Степанов, А. Н. Кузнецов,

Н. Н. Ефремов, Н. Н. Бекетов, К. Ф. Белоглазов и др. вписали ряд славных страниц в область изучения металлических сплавов, соляных месторождений, комплексных соединений, химии платиновых металлов и в создание основ и теории физико-химического анализа. При широте вопросов и глубине их проработки многообразие деятельности Николая Семеновича достойно удивления, тем более, что с 1909 г. он назначается членом Горного Ученого комитета, членом Постоянной комиссии по исследованию гремучего газа, председателем Комиссии по исследованию взрывчатых свойств каменноугольной пыли Донецких рудников, постоянным сотрудником редакции Zeitschrift für anorganische Chemie, членом Совета Société chimique, членом международной комиссии по номенклатуре неорганических соединений и т. п. При столь разносторонней работе Николай Семенович живо откликается и на вопросы чисто практического характера. Так, решение вопроса о случаях отравления людей при перевозке ферросилиция, в работе с Г. Г. Уразовым, вылилось в строго научное обоснование причин, обусловленных наличием определенных, вредных примесей в продажных сортах ферросилиция.

Необычайная талантливость, широта знаний и взглядов Николая Семеновича привлекли внимание Д. И. Менделеева, который неоднократно предлагал Николаю Семеновичу перейти к нему в качестве помощника в научных работах. Но интересы Николая Семеновича к тому времени настолько определились, настолько оформилось новое, самостоятельное направление, что он не счел возможным менять ни направление, ни содержание своей деятельности.

7 декабря 1913 г. в Российской Академии Наук состоялось избрание Н С. Курнакова ординарным академиком по химии и в 1922 г. членом Геттингенской Академии в Германии. Избрание Николая Семеновича в академики позволило еще в большей степени расширить деятельность в организации комиссии по изучению природных богатств России (КЕПС), в лаборатории общей химии Академии Наук, создании института физико-химического анализа и Института по изучению платины и других благородных металлов. Эти институты с переездом Академии Наук СССР из Ленинграда в Москву в 1934 г. объединяются в один: Институт общей и неорганической химии, носящий в настоящее время имя Н. С. Курнакова.

Огромная эрудиция Николая Семеновича в различных областях знания особенно проявлялась при чтении лекций и организации научно-исследовательских работ на кафедрах с широким привлечением студентов для дипломных работ по химии. Его авторитет, как выдающегося ученого и педагога, был необычайно велик. В лабораторию Николая Семеновича для проведения дипломных работ студенты устремлялись в таком количестве, что пришлось составлять специальные списки очередных кандидатов на места. Сочетание научно-исследовательской и педагогической деятельности в высших учебных заведениях для всех научных работников Николай Семенович считал абсолютно необходимым, и все ближайшие ученики, которых он отбирал с необычайной тщательностью, одновременно вели большую научно-исследовательскую работу и обязательно какой-нибудь предмет в ВУЗе.

Особенно характерным явилось издание периодических сборников: Известия Института физико-химического анализа и Известия Института платины и других благородных металлов. Содержание этих сборников исключительно интересно, так как буквально в исторической последовательности рисует непрерывный рост и состояние знаний в этих областях и те успехи, которые были достигнуты в период организации и роста двух новых институтов. В эти сборники, наряду с основными исследованиями включались переводные статьи по методам изображения химических диаграмм, рефераты наиболее интересных работ,

обзорные статьи, краткие протоколы научных заседаний и т. д. Содержательность и тщательность подготовки сборников в значительной степени были обязаны работе прекрасных помощников Николая Семеновича — редакторов издания Б. Н. Меншуткина и Э. Х. Фрицмана.

К сожалению, выпуск этих ценных научных сборников в период 1955—1956 гг. прекратился и, таким образом, возможность более обстоятельного изложения работ, для их популяризации, в значительной степени уменьшилась. Содержание обоих сборников широко комментировалось в заграничной литературе и было наглядной демонстрацией роста и развития идей физико-химического анализа и теории комплексных соединений металлов платиновой группы.

Развитию идей физико-химического анализа Николай Семенович придавал огромное значение и при постановке исследований исходил не только из важности изучаемого объекта или получаемых фаз, особое внимание при этом уделялось получаемым типам диаграмм, характеризующих условия образования химических соединений и подтверждениям соответствия между геометрическими элементами химических диаграмм и формирующимися при течении химических реакций определенными фазами системы. Задачей т. н. «общего отдела» Института физико-химического анализа, руководимого в то время лично Николаем Семеновичем и Н. И. Степановым, и являлась разработка теории физико-химического анализа, методики и изучение свойств химических диаграмм. Наибольшая роль в этих вопросах, разумеется, принадлежала творцу физико-химического анализа Н. С. Курнакову, опубликовавшему ряд работ: «Топология химической равновесной диаграммы», «Соединение и пространство», «Введение в физико-химический анализ», «Сингулярные элементы химических диаграмм» и т. п. Труду одного из ближайших учеников Николая Семеновича — члену-корреспонденту Н. И. Степанову принадлежит серия работ по метрике химической диаграммы. К этому же разделу относится серия работ В. Я. Аносова по методам изображения систем со многими переменными, по политермическим полиэдрам сложных систем (С. З. Макаров), общетеоретические выводы при исследовании сложных многокомпонентных систем, простых и взаимных в отсутствие растворителя (А. Г. Бергман), систематические работы по электропроводности как метода физико-химического анализа (М. А. Клочко) и др.

Основные принципы Николая Семеновича по триангуляции химических диаграмм позволили расшифровывать получаемые при исследованиях сложные структуры политермических химических диаграмм.

Во всех этих работах подчеркивалось, что под «термином физико-химический анализ, введенным в науку Николаем Семеновичем, ...разумеется новый обширный отдел общей химии, имеющий целью изучение соотношения между каким-либо измеримым свойством равновесных систем, образованных двумя или более независимыми слагающими веществами или компонентами и составом смеси. Для физико-химического анализа наиболее характерной особенностью нужно считать приложение геометрии к изучению соотношений между составом и свойствами равновесных систем. Новые методы физико-химического анализа дают возможность решать вопросы о физико-химических отношениях и химической природе твердых, жидких и газообразных фаз, не прибегая к обычным ранее операциям их разделения и очищения» (Н. И. Степанов). Огромное преимущество приемов исследования фаз без их изоляции, столь необходимых во всех препаративных работах, быстро было осознано многими исследователями и получило необычайно широкое применение в различных областях химических дисциплин. Можно сказать без преувеличения, что почти ни одно исследование в области теоретической и прикладной химии не обходится без применения «диаграммы состав — свойство».

Другим направлением, давно привлекавшим внимание Николая Семеновича, было изучение металлических равновесий, специально сконцентрированных в организованном им отделе металлических равновесий, руководимом Г. Г. Уразовым. Эти работы, начатые Николаем Семеновичем вместе со своими учениками С. Ф. Жемчужным, Н. А. Пушиным, Н. С. Константиновым, Н. И. Степановым, П. Я. Сальдау, Н. В. Агеевым, А. Т. Григорьевым, С. А. Погодиным, В. А. Немиловым и др., позволили выявить большое разнообразие представителей диаграмм двойных и тройных систем, многообразие и сложность превращений в твердом состоянии металлических сплавов, имеющих реальное, практическое применение. Широкое же применение ряда физико-химических методов: давления истечения, твердости отожженных и закаленных сплавов, микроструктуры, электропроводности и электросопротивления, рентгеноструктуры и т. д. отчетливо характеризовали возникающие твердые фазы: типа твердых растворов — непрерывных и ограниченной растворимости, определенных химических соединений и, наконец, соединений т. н. «бертоллидного типа». В настоящее время бертоллиды рассматриваются как химические соединения переменного состава, занимающие промежуточное положение между соединениями постоянного состава и твердыми растворами. Точно также эти фазы можно рассматривать как твердые растворы, в основе которых лежат соединения постоянного состава, но в состоянии диссоциации или, наконец, как твердые растворы неустойчивых химических соединений постоянного состава. Представители такого типа фаз были изучены на примере многих систем (Г. Г. Уразов, С. Ф. Жемчужный, Н. И. Степанов, С. А. Погодин, П. Я. Сальдау, В. А. Немилов, А. Т. Григорьев и др.) Рентгеноструктурный анализ, кристаллохимические исследования и электронная теория металлов (С. Т. Конобеевский, Г. В. Курдюмов, Н. В. Агеев, Я. С. Уманский и др.) позволили выявить природу и закономерности образования бертоллидов, их строение и свойства. Третье направление деятельности Николая Семеновича было связано с исключительно плодотворным систематическим изучением соляных равновесий, соляных озер, соляных месторождений. Помимо многочисленных работ по Карабугазу (С. Ф. Жемчужный, Н. И. Подкопаев), в организованном Н. С. отделе соляных равновесий (В. И. Николаевым и затем С. З. Макаровым) под руководством Н. С. Курнакова было выполнено весьма большое число работ, связанных с изучением сингулярных элементов химических диаграмм (В. И. Николаев, М. И. Равич, Л. Г. Берг, Б. А. Муромцев и др.), изотермических и политермических диаграмм. Среди них наибольший интерес представляют работы вместе с В. И. Николаевым по исследованию метастабильных равновесий с созданием т. н. «солнечного типа диаграмм», проблемы сульфатно-содовых равновесий соляных озер Кулундинской степи (С. З. Макаров), оз. Эльтон и озер дельты Волги (Б. Л. Ронкин, В. И. Николаев, В. Г. Кузнецов), Баталпашинские озера (М. А. Клочко), озера Урало-Эмбенского района (А. В. Николаев, В. И. Николаев, И. Н. Лепешков и др.). При исследовании Николаем Семеновичем, вместе с сотрудниками, соляных равновесий была выявлена обширная группа различных представителей твердых растворов. Среди них особенно интересными оказались т. н. микродисперсные твердые растворы на примере солей никеля, кобальта, марганца (В. С. Егоров, Н. К. Воскресенская, Н. П. Лужная). Изученные циклы многих озер позволили впервые подойти к построению многомерных физико-химических диаграмм по методу четырехмерных систем координат, ставших впоследствии совершенно обычными.

Николай Семенович весьма чутко откликался на все запросы практического характера, являясь пионером в принципиальных вопросах народного хозяйства. Так, еще в 1916—1917 г. г. вместе с К. Ф. Бе-

логлазовым в Горном институте по данным анализа образцов рассолов и солей Николай Семенович публикует работу «О нахождении калиевого минерала — хлористого калия или сильвина в России» и «Месторождение хлористого калия соликамской соленосной толщи» о месторождении, открытом геологом П. И. Преображенским в районе Соликамска. В 1922 г. Николай Семенович вновь возвращается к этому вопросу в работе «О калиевых солях и рассолах Соликамского края». Эти работы сыграли огромную роль в утверждении калиеносности Соликамского района. Процессы переработки сложного соляного комплекса требуют большого труда, изучения многокомпонентных систем в широком температурном интервале. Классические работы Д'Анса и Вант-Гоффа оказываются недостаточными и, по указанию Николая Семеновича, ряд его сотрудников приступает к изучению пятикомпонентных взаимных водных систем в интервале температур от 0 до 100°. В этом отношении заслуживают быть отмеченными начатые по указанию Николая Семеновича работы О. К. Янатьевой по т. н. «морской системе».

Николай Семенович весьма большое внимание уделял отделу комплексных соединений, в котором изучались комплексные соединения первоначально металлов платиновой группы. Исследования комплексных соединений металлов платиновой группы были начаты Л. А. Чугаевым и продолжены его учениками И. И. Черняевым, А. А. Гринбергом, В. В. Лебединским, Н. К. Пшеницыным и др. Направление исследований комплексных соединений Николаем Семеновичем тщательно оберегалось и в итоге работ большой группы, во главе с И. И. Черняевым и А. А. Гринбергом, были получены многочисленные представители комплексных соединений металлов платиновой группы, принесшие славу русской науке в этой области и позволившие в Советском Союзе организовать переработку платиновых руд, платиновых концентратов, аффинаж и получение чистейших, спектрально чистых металлов.

Разнообразная и плодотворная деятельность Николая Семеновича в 1940 г. была отмечена присвоением ему звания заслуженного деятеля науки РСФСР, а в 1941 г.— лауреата Сталинской премии.

Значение метода исследования и основных принципов физико-химического анализа для решения практических вопросов и разработки технологических схем было настолько очевидно, что в период деятельности Николая Семеновича в качестве директора Государственного института прикладной химии, консультанта Всесоюзного алюмине-магниевого института, Всесоюзного института галургии и других, научно-исследовательская деятельность этих институтов проходила под знаком физико-химического анализа. В этих институтах, а также в ряде других, Николай Семенович, вместе с сотрудниками, читает лекции, руководит семинарскими занятиями, подготавливая новые кадры по физико-химическому анализу.

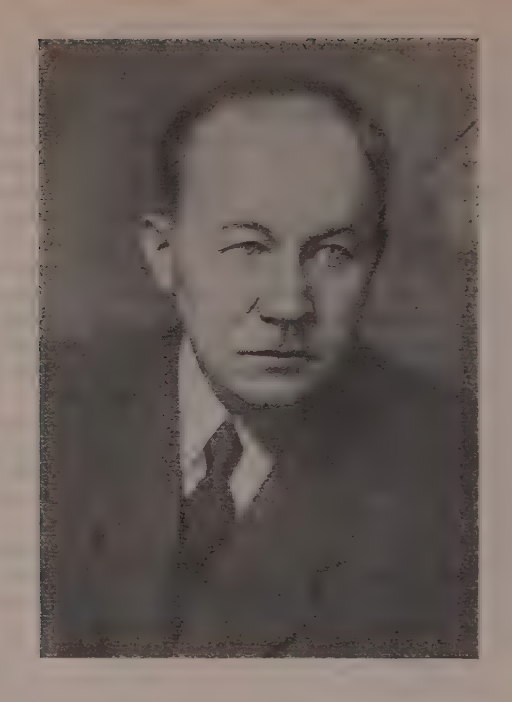
Реальный показ преимуществ применения методов физико-химического анализа особенно ярко проявлялся в многочисленных докладах Николая Семеновича и его учеников на Менделеевских съездах, конференциях по металлургии (1920—1924 гг.), по солям (1928 г.), по металлическим твердым растворам (1929 г.), специально по физико-химическому анализу (1938 г.) и других, организатором которых был Николай Семенович. На этих съездах и конференциях встречались научные работники всей страны и в ряде случаев из-за рубежа. Было отрадно отметить, как посеянные Николаем Семеновичем семена — идеи и методы физико-химического анализа приносили реальные плоды в виде отличных работ, выполненных новыми представителями физико-химического анализа по принципам Курнакова. Огромное влияние идей Николая Семеновича на развитие физико-химического анализа за рубежом, в характеристике определенных химических соеди-

нений, фаз переменного состава, сингулярных элементов химических диаграмм, древ кристаллизации неоднократно отмечалось известным исследователем Г. Тамманом. Нет ни одного сколь-нибудь значительного зарубежного справочника по неорганической химии и по физико-химическому анализу, чтобы имя Николая Семеновича не упоминалось много раз по работам, значение и качество которых сохранилось и поныне.

В настоящее время, время бурного развития науки в Советском Союзе, идеи Николая Семеновича по физико-химическому анализу являются общепризнанными, широко распространены и в системе Академии наук СССР успешно применяются в новых областях химии при решении проблемы химии перекисных соединений (С. З. Макаров) и химии гидридов (В. И. Михеева).

Огромный талант, многообразие научной деятельности, широта взглядов, уменье делать широкие обобщения и вводить представления в физико-химический анализ из других дисциплин, внимание к запросам и нуждам народного хозяйства, строго научно-обоснованный подход к сложным проблемным вопросам — необычайно характерны для Николая Семеновича Курнакова. Его неутомимая и плодотворная деятельность может служить примером и его ближайшим ученикам и всем работающим в области физико-химического анализа по вопросам общей и неорганической химии.

С. З. Макаров



Анатолий Федорович КАПУСТИНСКИЙ

(Некролог)

Советская химическая наука понесла тяжелую утрату. Безвременно на 54-м году жизни скончался выдающийся советский химик член-корреспондент АН СССР Анатолий Федорович Капустинский. С именем Анатолия Федоровича связан ряд широких обобщений в области неорганической и физической химии. В своих ярких и весьма оригинальных исследованиях Анатолий Федорович пришел к результатам, которые отличаются большой простотой и убедительностью. Творчеству Анатолия Федоровича было свойственно замечательное сочетание структурно-химического и термодинамического подходов. Это сочетание составляет характерную особенность того большого вклада, который внесен Анатолием Федоровичем в химическую науку.

А. Ф. Капустинский родился 29 декабря 1906 г. в г. Житомире. В 1914 г. поступил в Варшавскую I-ю гимназию. В 1922 г. окончил среднюю школу в Москве. С 1923 г.— студент химического отделения физико-математического факультета Московского государственного университета. В 1929 г. окончил химический факультет университета. Анатолий Федорович — ученик почетного академика И. А. Каблукова и академика Э. В. Брицке. После окончания университета Анатолий Федорович с 1929 по 1941 г. работал в Институте прикладной минералогии (ныне Всесоюзный институт минерального сырья) в Москве сначала в качестве лаборанта лаборатории Э. В. Брицке, затем в качестве аспиранта, инженера, старшего научного сотрудника, заведующего лабораторией, сектором, научного консультанта. В 1935 г. Анатолий Федорович был командирован в страны Западной Европы и США. Полгода он проработал в лаборатории Г. Н. Льюиса в Калифорнийском университете. В 1939 г. в возрасте 33-х лет Анатолий Федорович был избран членом-корреспондентом Академии Наук СССР по отделению химических наук. В 1941 г. перешел на работу в Академию наук СССР в Институт общей и неорганической химии.

Педагогическая деятельность Анатолия Федоровича началась в 1930 г. на кафедре физической химии Московского высшего технического училища. В последующие годы Анатолий Федорович — профессор и заведующий кафедрой физической химии Горьковского государственного университета (1933—37 гг.), Московского института стали (1937—41 гг.), Казанского государственного университета (1941—43 гг.). В 1943 г. избран профессором, заведующим кафедрой общей и неорганической химии Московского химико-технологического института им. Д. И. Менделеева, где и работал до конца своей жизни. Анатолий Федорович был замечательным оратором и прекрасным лектором. Многочисленные студенты и все слышавшие Анатолия Федоровича навсегда сохранят в памяти его блестящие по содержанию и по форме лекции, доклады и выступления.

Творчеству Анатолия Федоровича была свойственна исключительная широта. Ему принадлежит большое число исследований по многим важнейшим проблемам химии. Следует назвать циклы его работ по термодинамике металлургических процессов, по кристаллохимии и в особенности по энергетике кристаллов, по теплотам образования неорганических соединений, теоретические работы по вопросам периодического закона, по геохимии, по сольватации ионов в растворах, по истории химии. Список работ Анатолия Федоровича включает 350 названий. Наибольшей известностью пользуются работы Анатолия Федоровича, связанные с проблемами кристаллохимии. Полученное им уравнение энергии решетки ионного кристалла (1933, 1943 и 1956 г.) вошло во все монографии и учебники по кристаллохимии. В 1934 г. он ввел весьма важное представление о «термохимических радиусах» ионов, приобретающее особенно большое значение при исследовании комплексных ионов. В 1949 г. А. Ф. Капустинским была предложена новая ионная константа — «кристаллохимическая электроотрицательность», характеризующая электронное сродство иона в кристалле. В 1956 г. А. Ф. Капустинским получено весьма простое уравнение, связывающее такие фундаментальные характеристики ионов в кристаллах, как радиус, заряд и общее число электронов.

Исследования Анатолия Федоровича освещают наиболее общие и принципиальные вопросы химии. Так ему удалось распространить один из наиболее общих законов химии — закон Авогадро — на электронное строение атомов и ионов. В цикле исследований по сольватации ионов в растворах Анатолий Федорович разрабатывает теорию количественных характеристик индивидуальных ионов в растворе, что позволяет ему дать единую систему энтропий и радиусов ионов в водных растворах, а также предложить электронный механизм гидратации ионов в растворах.

Весьма многосторонней и плодотворной была издательская и научно-общественная деятельность Анатолия Федоровича. Почти в течение двадцати лет он являлся членом редакционной коллегии и заместителем главного редактора журнала «Известия Академии Наук СССР, Отделение химических наук». С 1946 г. состоял членом Главной редакции 2-го издания Большой советской энциклопедии, где возглавлял раздел химии. Анатолий Федорович редактировал монографии ряда советских ученых. Под его редакцией издавались переводы зарубежных монографий и учебников. С 1957 г. Анатолий Федорович являлся председателем Национального объединения советских историков химии. В 1960 г. он был избран почетным членом Польского химического общества. За выдающиеся заслуги в развитии химической науки Анатолий Федорович награжден орденом Трудового Красного Знамени и медалями. Светлую память о выдающемся советском ученом и замечательном человеке Анатолии Федоровиче Капустинском навсегда сохранят все знавшие его.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 12

А. Ф. КАПУСТИНСКИЙ, М. С. СТАХАНОВА и В. А. ВАСИЛЕВ

ПЛОТНОСТИ И ТЕПЛОЕМКОСТИ СМЕШАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ХЛОРИДОВ ЛИТИЯ И КАЛИЯ ПРИ 25°

Плотности и теплоёмкости системы LiCl—KCl—H_2O никем не определялись. Из других характеристик известны электропроводность [1], упругость пара [2, 3] и растворимость [4]. Между тем, изучение свойств смешанных растворов представляет существенный практический интерес, поскольку на практике, как правило, приходится иметь дело не с двойными, а с многокомпонентными системами. Исследование этих растворов имеет также и теоретическое значение, так как наши представления даже о простейших водно-солевых системах не являются достаточно полными. В соответствии с этим казалось интересным изучить аддитивность теплоемкостей и удельных объемов указанной системы в широком диапазоне концентраций и рассмотреть поведение электролитов при их совместном присутствии. Наряду с этим представлялось возможным установить взаимосвязь между изучаемыми свойствами, а также получить новые данные по C_p индивидуальных растворов в области высоких концентраций. Система LiCl—KCl—H_2O была избрана потому, что ее компоненты химически не взаимодействуют, включают высоко гидратированный ион лития, а сама система является одной из простейших для смесей хлоридов элементов первой группы периодической системы Менделеева.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые растворы приготовлялись по весу соли (марки «х. ч.», дважды перекристаллизованной и проверенной количественным спектральным анализом) и трижды перегнанной воды; их концентрация контролировалась пикнометрически. Смеси приготовлялись сливанием двух бинарных растворов одинаковой моляльной концентрации с сохранением соотношения солей 1 : 1.

В основу определения плотности был положен метод Уошберна и Смита [5], использованный ранее одним из авторов с сотрудниками [6—8]. Заполнение и опорожнение пикнометров производилось с применением вакуума [9]. Растворы заливались параллельно в два пикнометра ($V=60$ *мл*) и погружались в термостат ($25\pm0{,}005°$). По установлении теплового равновесия при помощи катетометра осуществлялся отсчет уровня жидкости в капилляре (с точностью $\pm0{,}01$ *мм*). Взвешивание производилось с точностью до 0,0001 *г*. Веса приводились к пустоте с учетом необходимых поправок на изменение плотности воздуха [9]. Объем раствора определялся интерполированием калибровочных данных. Пикнометры калибровались по трижды перегнанной воде. Плотности растворов относились к плотности воды, принятой за единицу при 4°. Точность определения плотностей составляла 0,001%.

Полученные величины плотностей представлены в табл. 1, 2, 3. Здесь же помещены результаты вычисления удельных объёмов (V_4^{25}), кажущихся и парциальных моляльных объемов солей (Φ_V, V_2), а также отно-

Таблица 1

Плотность, удельный объем, кажущийся и парциальный молальный объемы водных растворов хлорида лития при 25°

Молальная концентрация, m	Плотность d_4^{25}, г/мл	Удельный объем V_4^{25}, мл/г	Кажущийся молальный объем Φ_V, мл/М	Парциальный молальный объем $\overline{V}_2$, мл/М	Относительный парц. мол. объем воды $(\overline{V}_1-\overline{V}_1^0)$, мл/М
0,5004	1,00915	0,99093	18,03	18,56	—0,0049
1,0030	1,02064	0,97978	18,44	19,20	—0,0154
1,4965	1,03142	0,96954	18,79	19,67	—0,0238
2,0111	1,04221	0,95950	19,08	20,06	—0,0355
2,5022	1,05215	0,95043	19,31	20,40	—0,0491
3,0051	1,06199	9,94163	19,52	20,70	—0,0639
3,6742	1,07461	0,93057	19,76	21,04	—0,0849
4,0480	1,08146	0,92468	19,87	21,22	—0,0985
4,5117	1,08975	0,91764	20,00	21,42	—0,1153

Таблица 2

Плотность, удельный объем, кажущийся и парциальный молальный объемы водных растворов хлорида калия при 25°

Молальная концентрация m	Плотность d_4^{25}, г/мл	Удельный объем V_4^{25}, мл/г	Кажущийся молальный объем Φ_V, мл/М	Парциальный молальный объем $\overline{V}_2$, мл/М	Относительный парц. мол. объем воды $(\overline{V}_1-\overline{V}_1^0)$, мл/М
0,4976	1,01985	0,98054	28,10	28,95	—0,0077
0,9997	1,04153	0,96013	28,77	29,92	—0,0208
1,4981	1,06199	0,94163	29,28	30,63	—0,0364
2,0008	1,08173	0,92445	29,69	31,22	—0,0549
2,4861	1,09994	0,90914	30,06	31,69	—0,0731
3,0045	1,11862	0,89396	30,38	32,13	—0,0946
3,6741	1,14161	0,87596	30,75	32,62	—0,1239
3,9822	1,15178	0,86822	30,90	32,83	—0,1384
4,5090	1,16864	0,85570	31,16	33,14	—0,1621

Таблица 3

Плотность, удельный объем, кажущийся и парциальный молальный объемы смешанных водных растворов хлоридов лития и калия при 25°

Концентрация молальная			Плотность d_4^{25}, г/мл	Удельный объем V_4^{25}, мл/г	Кажущийся молальный объем Φ_V, мл/М	Парциальный молальный объем $\overline{V}_2$, мл/М	Относительный парц. мол. объем воды $(\overline{V}_1-\overline{V}_1^0)$ мл/М
m_{LiCl}	m_{KCl}	общая m					
0,2502	0,2488	0,4990	1,01454	0,98567	22,99	23,68	—0,0063
0,5015	0,4999	1,0014	1,03120	0,96974	23,53	24,47	—0,0169
0,7482	0,7491	1,4973	1,04700	0,95511	23,92	25,05	—0,0308
1,0056	1,0004	2,0060	1,06228	0,94137	24,32	25,53	—0,0438
1,2511	1,2431	2,4942	1,07652	0,92892	24,59	25,91	—0,0591
1,5026	1,5022	3,0048	1,09101	0,91658	24,86	26,29	—0,0777
1,8371	1,8371	3,6742	1,10900	0,90171	25,18	26,70	—0,1009
2,0240	1,9911	4,0151	1,11769	0,89470	25,24	26,89	—0,1191
2,2559	2,2545	4,5104	1,13100	0,88417	25,36	27,15	—0,1448

сительных парциальных молальных объёмов воды $(\overline{V_1}-\overline{V_1}^{\circ})$.* Величины Φ_V были найдены по формуле:

$$\Phi_V = \frac{(mM + 1000) / d - 1000/d_0}{m} \quad (1)$$

где: m — молальная концентрация раствора; M — молекулярный вес

* При проведении опытов и некоторых расчетов принимала участие А. С. Кулясова.

соли; d — плотность раствора при 25°; $d_0 = 0{,}99707$ — плотность воды при 25° [10].

Поскольку кажущийся мольный объем обнаруживает лучшую прямолинейность в функции от квадратного корня из молярной концентрации (c), а не от $\sqrt{m}$, то, как показал Гукер [11], для вычисления $\overline{V}_2$ удобнее всего пользоваться следующим уравнением:

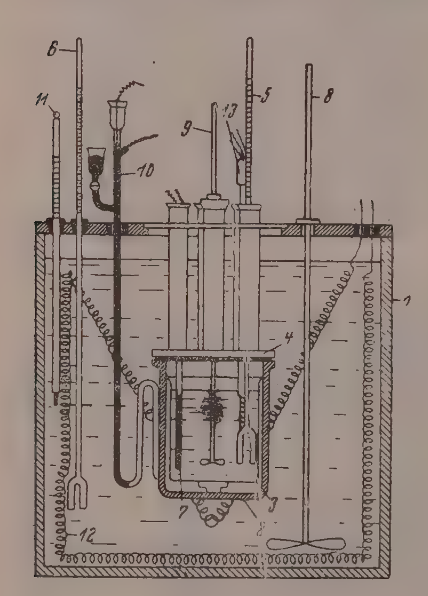
$$\bar{V}_2 = \Phi_V^0 + \sqrt{c}\left[\frac{3000 - c\cdot\Phi_V^0}{2000 + c\cdot\sqrt{c}\cdot\partial\Phi_V/\partial\sqrt{c}}\right]\cdot\frac{\partial\Phi_V}{\partial\sqrt{c}} \tag{2}$$

где Φ_V^0 — кажущийся парциальный объем соли при бесконечном разбавлении.

Расчет относительных парциальных моляльных объемов воды $(\overline{V}_1 - \overline{V}_1^0)$ проводился по уравнению:

$$(\overline{V}_1 - \overline{V}_1^0) = \frac{(mM + 1000)/d - m\bar{V}_2 - 1000/d_0}{55{,}508} \tag{3}$$

Для смешанных растворов Φ_V, $\overline{V}_2$ и $(\overline{V}_1 - \overline{V}_1^0)$ рассчитывались также по уравнениям 1, 2, 3, но в этом случае m и M соответствуют общей моляльной концентрации и среднему молекулярному весу солей *.



Фиг. 1. Схема калориметра для измерения теплоемкостей:

1 — оболочка калориметра; 2, 3 — внешний (металлический, никелированный) и внутренний (из стекла Пайрекс, ёмкостью ~ 400 мл) калориметрические стаканы; 4 — металлическая никелированная крышка с трубами для ввода приборов внутрь калориметра; 5, 6 — калориметрические термометры с ценой деления 0,007°; 7 — нихромовая нагревательная спираль, заключенная в тонкостенную стеклянную ампулу с маслом; 8, 9 — мешалки из нержавеющей стали; 10 — ртутно-толуоловый терморегулятор; 11 — термометр с ценой деления 0,2°; 12 — нагреватель термостата; 13 — образцовый платиновый термометр сопротивления для контроля ртутных термометров

Теплоёмкость растворов определялась в адиабатическом калориметре, изображенном на фиг. 1. Мощность тока измерялась при помощи компенсационной установки, ранее описанной нами [12]. Электросхема термометра сопротивления в основных чертах подобна той, что применялась при изучении C растворов йодида цезия [13]. Адиабатический режим осуществлялся путем одновременного подвода тока в нагреватели термостата и калориметра. Для синхронизации включения тока и выверенного секундомера применялся многоточечный переключатель. Предварительными опытами было установлено, что тепловое равновесие на-

* $M = M_{LiCl}\cdot x_{LiCl} + M_{KCl}\cdot x_{KCl}$, где x — мольная доля соли в смеси.

Таблица 4

Удельные теплоемкости водных растворов хлоридов лития и калия при 25°

Раствор LiCl		Раствор KCl		Смешанный раствор			
моляльная концентрация, m	удельная теплоемкость C_p, *кал/г·град*	моляльная концентрация, m	удельная теплоемкость C_p, *кал/г·град*	m_{LiCl}	m_{KCl}	общая концентрация, m	удельная теплоемкость C_p, *кал/г·град*
0,499	0,9718*	0,498	0,9520	0,250	0,249	0,499	0,9615
0,998	0,9487	1,000	0,9116	0,499	0,500	0,999	0,9302
1,506	0,9257	1,492	0,8771	0,753	0,746	1,499	0,9006
2,011	0,9068	2,001	0,8442	1,006	1,000	2,006	0,8750
2,502	0,8876	2,486	0,8176	1,251	1,243	2,494	0,8513
3,005	0,8686	3,004	0,7891	1,502	1,502	3,004	0,8283
3,674	0,8450	3,674	0,7590	1,837	1,837	3,674	0,8014
4,048	0,8344	3,982	0,7450	2,024	1,991	4,015	0,7890
4,512	0,8196	4,509	0,7224	2,256	2,254	4,510	0,7697

* Пересчитанные на 15° калорию; данные Гукера и Шминке [14].

ступает в момент, когда температура калориметра на 0,010—0,015° выше температуры термостата. Практически можно допустить несколько большую разницу (0,025°). В этом случае поправка на теплообмен настолько мала, что лежит за пределами точности эксперимента. Во избежание испарения к калориметрической жидкости каждый раз добавлялось 13,00 *г* тщательно очищенного масла; объем раствора поддерживался постоянным. Точность определения C_p в среднем составляла 0,05%. В табл. 4 приведены удельные теплоемкости (C) растворов. Кажущиеся и парциальные моляльные теплоемкости рассчитывались по общеизвестным формулам [15].

Полученные термодинамические характеристики были рассмотрены с точки зрения аддитивности. Расчёты выполнялись по формуле Д'Анса и Толлерта [16, 17].

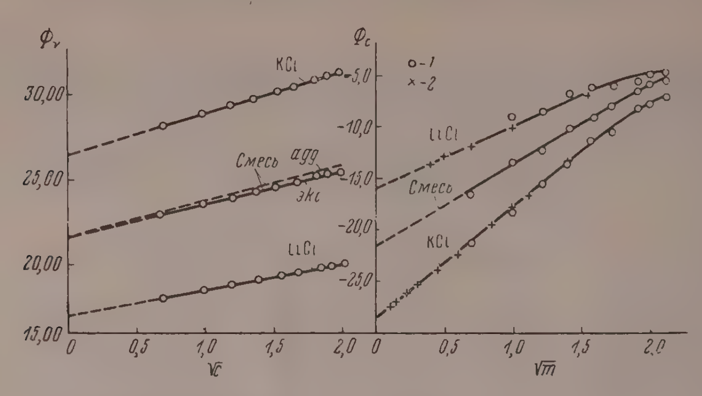
Все объемные характеристики показали отклонение от аддитивности; теплоемкостные свойства, хотя обнаружили некоторое отклонение в концентрированных растворах, но оно весьма незначительно и незакономерно.

На фиг. 2, 3, 4 показаны зависимости кажущихся и парциальных величин от концентрации.

Таблица 5

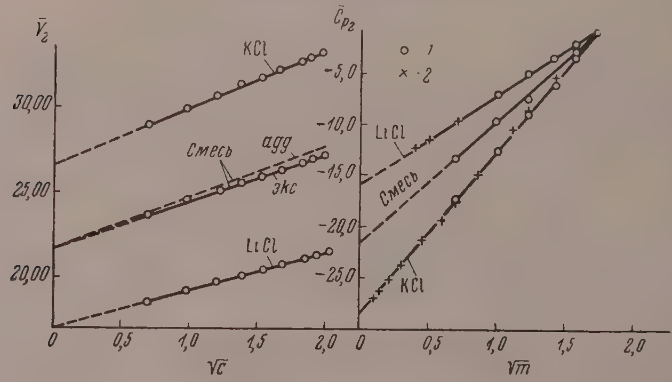
Кажущиеся моляльные объемы и теплоемкости LiCl и KCl в смешанных водных растворах при 25°

Общая моляльная концентрация m	Кажущийся моляльный объем LiCl в смеси, Φ_V (LiCl)	Кажущийся моляльный объем KCl в смеси, Φ_V (KCl)	Кажущаяся моляльная теплоемкость LiCl в смеси, Φ_C (LiCl)	Кажущаяся моляльная теплоемкость KCl в смеси, Φ_C (KCl)
0,4990	18,30	28,26	—10,0	—20,5
1,0014	18,86	29,03	—5,9	—15,2
1,4973	19,33	29,55	—5,2	—13,7
2,0060	19,87	30,21	—2,3	—10,1
2,4942	20,17	30,60	—1,2	—8,7
3,0048	20,44	30,93	—1,0	—7,3
3,6742	20,80	31,39	+1,0	—5,1
4,0151	20,88	31,53	+1,6	—4,2
4,5104	20,92	31,57	+1,5	—4,0



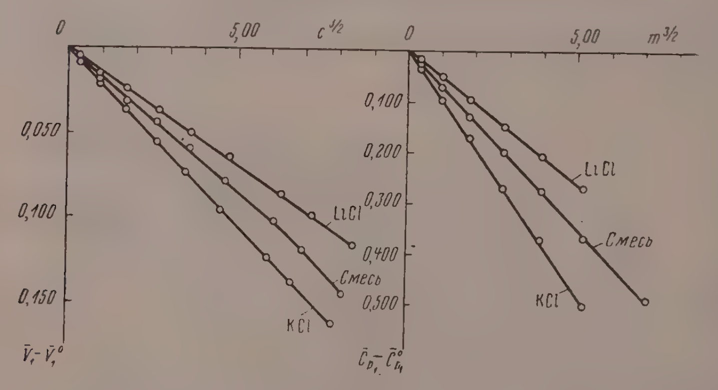
Фиг. 2. Зависимость Φ_V и Φ_C от квадратного корня из концентрации при 25°:

(1 — наши данные; 2 — данные Рендалла и Россини [21] для KCl и Гукера и Шминке [14] для LiCl)



Фиг. 3. Зависимость $\overline{V_2}$ и $\overline{C}_{p2}$ от квадратного корня из концентрации при 25°:

(1 — наши данные; 2 — данные Рендалла и Россини [21] для KCl и Гукера и Шминке [14] для LiCl)



Фиг. 4. Зависимость $(\overline{V}_1 - \overline{V^0}_1)$ и $(\overline{C}_{p1} - \overline{C^0}_{p1})$ от концентрации при 25° *

* Величины $\overline{C}_{p2}$ и $(\overline{C}_{p1} - \overline{C^0}_{p1})$, относящиеся к высоким концентрациям, где не соблюдается правило Мэссона—Рэндалла—Россини, нами не приводятся ввиду ненадежности графического диференцирования.

Наряду с этим нами были выполнены расчеты (табл. 5) кажущихся молальных величин каждого электролита в смеси по уравнению, предложенному Виртом (18):

$$\Phi_1 = \frac{(mM + 1000)/d - (1000/d_0 + m_2\Phi_2)}{m_1}, \tag{4}$$

где Φ_1 — кажущийся молальный объем 1-й соли в смешанном растворе, содержащем на 1000 *г* H_2O m_1 и m_2 молей растворенных веществ; Φ_2 — кажущийся объем 2-й соли в ее бинарном растворе с концентрацией m_2.

Однако в данном случае, как и в работах Вирта, не учитывается изменение кажущегося молального объема (Φ_2) одной соли в присутствии другой. Попытки устранить этот недостаток путем комбинирования уравнения (4) с рядом других успеха не имели. Несмотря на это, такие расчеты, по нашему мнению, представляют интерес, поскольку дают возможность хотя бы качественно оценить поведение электролитов при их совместном присутствии.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Сравнение зависимостей теплоемкостных и объемных характеристик от концентрации показывает их относительную простоту и аналогичность. Это заставляет предполагать о наличии между ними внутренней связи, указанной еще Томсеном и другими [19, 20]. Для изученной нами системы зависимость «C_p^{25}—V_4^{25}» с небольшим приближением является прямолинейной. Ниже приведены эмпирические уравнения, позволяющие рассчитывать более трудно определяемые величины C_p по известным удельным объемам с точностью 0,1—0,2%.

$$LiCl - H_2O : C_p^{25} = (2{,}0676\, V_4^{25} - 1{,}0780) \pm 0{,}0006 \tag{5}$$

$$KCl - H_2O : C_p^{25} = (1{,}849\, V_4^{25} - 0{,}862) \pm 0{,}002 \tag{6}$$

$$LiCl - KCl - H_2O : C_p^{25} = (1{,}8998\, V_4^{25} - 0{,}9124) \pm 0{,}0011 \tag{7}$$

Коэффициенты в уравнениях найдены методом наименьших квадратов. Рассмотрение зависимостей кажущихся и парциальных величин от квадратного корня из концентрации показывает их подчиняемость правилу Мэссона—Рендалла—Россини, и только в концентрированных растворах величины Φ_C и $\overline{C}_{p_2}$ не обнаруживают линейности. Для бинарных растворов кажущиеся молальные величины при бесконечном разбавлении ($\Phi^0{}_V$, $\Phi^0{}_C$), а также коэффициенты наклонов прямых хорошо совпадают с высокоточными литературными данными [14, 15, 21]. В случае смешанных растворов кажущиеся молальные объемы и теплоемкости могут быть выражены уравнениями:

$$\Phi_V = 21{,}72 + 1{,}870\sqrt{c} \tag{8}$$

$$\Phi_C = -21{,}5 + 7{,}78\sqrt{m} \tag{9}$$

Это в свою очередь позволяет найти связь интегральных величин (C_p^{25} и V_4^{25}) с концентрацией:

$$V_4^{25} = \frac{m(21{,}72 + 1{,}870\sqrt{c}) + 1002{,}94}{mM + 1000} \tag{10}$$

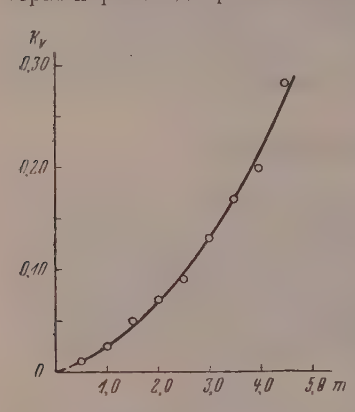
$$C_p^{25} = \frac{m(-21{,}5 + 7{,}78\sqrt{m}) + 997{,}9}{mM + 1000} \tag{11}$$

Из уравнений (8) и (9) следует, что угол наклона теплоемкостных величин гораздо больше, чем у объёмных. Такое резкое количественное отличие возможно связано с различным изменением не самих теплоем-

костей и объемов электролитов в растворе, а с бо́льшим влиянием их ионов на C воды, а не на ее объем [20]. Это находит также подтверждение при рассмотрении фиг. 4. Сопоставление экспериментальных удельных объемов ($V_{эксп.}$) смеси с аддитивными ($V_{адд}$) обнаруживает некоторую «депрессию», обозначаемую нами в дальнейшем в виде «коэффициента сжатия»:

$$K_V = \frac{V_{адд.} - V_{эксп.}}{V_{адд}} \cdot 100\% \qquad (12)$$

Зависимость $K_V = f(m)$ представлена на фиг. 5, откуда виден закономерный рост «депрессии» по мере увеличения m. Это возможно объясняется тем, что при смешении происходит частичное перераспределение влияния ионов на воду. Так, ион Li^+, обладающий меньшим радиусом ($r_{Li^+} = 0{,}78$ Å, $r_{K^+} = 1{,}33$ Å) и имеющий более сильное электростатическое поле, в смеси распространяет свое влияние на часть воды, ранее находившейся в силовом поле иона K^+. Это в свою очередь очевидно приводит к большему уплотнению диполей воды близ ионов, а следовательно к сжатию объема всего раствора. С другой стороны, превышение значений Φ_V, рассчитанных по уравнению Вирта (4), над таковыми в индивидуальных растворах при одинаковой ионной силе заставляет предполагать о собственном взаимодействии ионов, растущем с повышением концентрации электролита. За счет этого взаимодействия возможно возникает сила, несколько препятствующая депрессии, т. к. ослабляется силовое поле, создаваемое ионами, и уменьшается их влияние на воду.



Фиг. 5. Зависимость K_v от концентрации при 25°

Таким образом, поведение ионов в смешанных растворах так же, как и в простых, слагается из различных типов сложных взаимодействий. Рассчитать их порознь не представляется возможным. Поэтому целесообразна обратная постановка вопроса: исходя из опыта оценить, какая из причин преобладает. Данная работа показывает, что на изменение объемов в системе $LiCl$—KCl—H_2O решающее влияние, по-видимому, оказывает ионно-дипольное взаимодействие.

ВЫВОДЫ

1. Впервые определены теплоемкости и плотности водносолевой системы $LiCl$—KCl—H_2O, а также теплоемкости бинарных концентрированных растворов при 25°.

2. Найдена линейная зависимость теплоемкости от объема для всех исследуемых растворов, что может быть использовано для практических целей.

3. Обнаружено отклонение удельных объемов от аддитивности; сделана попытка объяснить это явление ионно-дипольным взаимодействием.

4. В смешанных растворах происходит увеличение кажущихся величин по сравнению с бинарными, что может являться результатом межионного взаимодействия.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступило
22.IX.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. G. S. Kell, A. R. Gordon, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 3207 (1959).
2. B. B. Owen, T. F. Gookö J. Amer, Chem. Soc. **59**, 2273, (1937).
3. R. A. Robinson, C. K. Lim, Trans. Faraday Soc. **49**, 1144, (1953).
4. В Е. Плющев, Г. П. Кузнецова и С. Б. Стёпина, Ж. Неорган. химии, **4**, 1449 (1959).
5. E. W. Washburn, E. R. Smith, J. Res. Nat. Bur. Standards, **11**, 4, 453 (1933); **12**, 3, 305 (1934).
6. А. Ф. Капустинский и Н. П. Капустинская, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1946**, 581.
7. А. Ф. Капустинский и И. И. Липилина, Докл. АН СССР **62**, 485 (1948); Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1956**, 649.
8. А. Ф. Капустинский и А. Н. Жданова, Ж. прикл. химии **24**, 6, 583 (1951).
9 А. И. Шатенштейн, Е. А. Яковлева, Е. Н. Звягинцева, Я. М. Варшавский, Е. А. Израилевич и Н. М. Дыхно, Изотопный анализ воды, Изд. АН СССР, М., 1957 стр. 64—74, 157—166.
10. Т. Э. Справочник физических, химических и технологических величин, 1930, **5**, стр. 157.
11. F. T. Gucker, J. Phys Chem. **38**, 307 (1934).
12. А. Ф. Капустинский и М. С. Стаханова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1954**, 587.
13. А. Ф. Капустинский, О. Я. Самойлов и И. И. Липилина, Ж. физ. химии **30**, 896 (1956).
14. F. T. Cucker, J. K. H. Schminke, J. Amer. Chem. Soc. **54**, 1358 (1932).
15. Г. Харнед и Б. Оуэн, Физическая химия растворов электролитов, И. Л., М., 1952, гл. 8.
16. I. D'Ans, H. Tollert, Z. Elecktrochem. **43**, 81 (1937).
17. I. R. Partington, An Advanced Treatise on Physical Chemistry, 1951, 2, стр. 218—226
18. H. E. Wirth, J. Amer. Chem. Soc. **59**, 2549 (1937); **62**, 1128 (1940).
19. I. Thomsen, Systematische Durchführung termochemischer Untersuchungen, Stuttgart, 1906, стр. 107—134.
20. А. П. Руцков, Изв. сект. физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР **18**, 139 (1949).
21. M. Randall, F. D. Rossini, J. Amer. Chem. Soc. **51**, 323 (1929.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 12

С. З. МАКАРОВ, Т. И. АРНОЛЬД, Н. Н. СТАСЕВИЧ и Е. В. ШОРИНА

ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМ С КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА

СООБЩЕНИЕ 22. ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПЕРЕКИСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ

При изучении системы $Cu(OH)_2 - H_2O_2 - H_2O$ в температурном интервале —36 · 20° [1] было установлено наличие двух твердых фаз перекисного типа: $CuO_2 \cdot H_2O$ и $CuO_2 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$. Соединение $CuO_2 \cdot H_2O$ было известно ранее [2—7], соединение $CuO_2 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$ было получено нами впервые. Ряд авторов [2, 4, 5] пытался получить безводную перекись меди дегидратацией $CuO_2 \cdot H_2O$, однако вследствие параллельно идущего распада не удалось получить CuO_2 достаточной чистоты. Найденное новое соединение $CuO_2 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$ оказалось более благоприятным в этом отношении и позволило значительно приблизиться к получению безводной CuO_2.

Максимально дегидратированные продукты $CuO_2 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$, содержащие выше 10—11% активного кислорода и включающие в своем составе безводную CuO_2, представляют кристаллические порошки черного цвета, стойкие при хранении и обладающие резко выраженными окислительными свойствами.

При взаимодействии этих порошков с растворами солей Fe^{2+}, Mn^{2+}, Cr^{3+} происходит немедленное окисление и образование соединений с Fe^{3+}, Mn^{4+} и Cr^{6+}. Щавелевая кислота немедленно окисляется до CO_2. При подкислении серной кислотой водных суспензий CuO_2 образуется H_2O_2, титруемая $KMnO_4$. В этом отношении CuO_2 относится к категории типичных перекисных соединений Cu<(O—O).

В настоящей работе приводятся данные термических исследований, установленных при изучении тройной системы твердых фаз перекисного типа наряду с кривой нагревания исходной гидроокиси $Cu(OH)_2$, данные дегидратации «остатков» и рентгенограмм Cu_2O_3 и CuO_2.

Термический анализ перекисных соединений меди

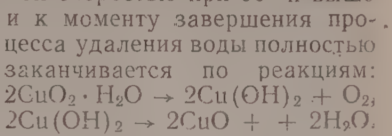
Все приводимые кривые нагревания твердых фаз были сняты на регистрирующем пирометре Курнакова с дифференциальной записью при скорости нагрева ~6 *г/мин.*

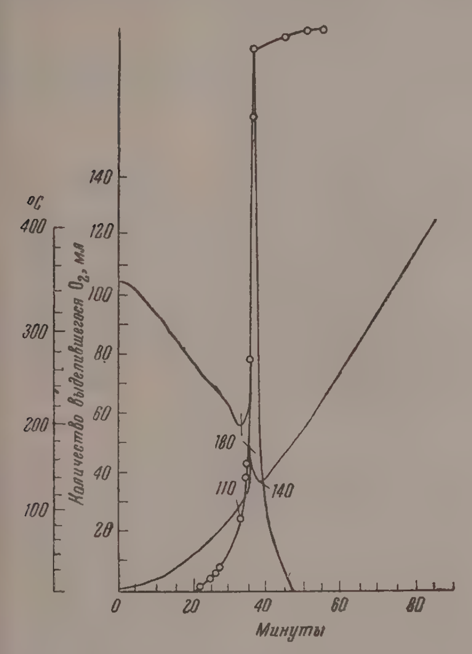
CuO_2. На фиг. 1 приведены кривые нагревания CuO_2 параллельно с кривой выделения активного кислорода. На основной и дифференциальной кривой резко выявлен экзотермический эффект при 110°, связанный с распадом CuO_2 по уравнению $2CuO_2 \rightarrow 2CuO + O_2$. Процесс выделения кислорода начинается значительно раньше, но при 110° сопровождается резким ускорением. Для CuO_2 характерно наличие экзотермического эффекта.

$Cu(OH)_2$. Если сопоставить кривую нагревания $Cu(OH)_2$ с кривой нагревания CuO_2, то также имеем сравнительно простой вид (фиг. 2) дифференциальной кривой — с эндотермическим эффектом при 100° и отчетливой площадкой на основной кривой нагревания при той же температуре. В этом случае идет чистый процесс превращения $Cu(OH)_2$ в CuO по реакции $Cu(OH)_2 \rightarrow CuO + H_2O$, с соответственно отчетливым

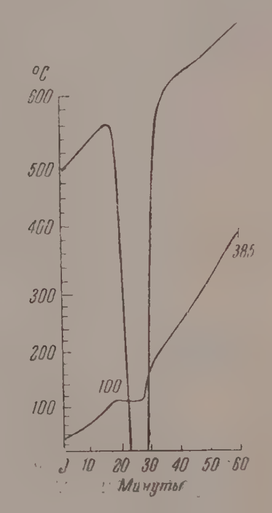
переходом голубого цвета в черный. По характеру дифференциальных кривых CuO_2 и $Cu(OH)_2$— антиподы.

$CuO_2 \cdot H_2O$. Состав исходного продукта по анализу: CuO 70,06%, акт. O_2 14,09% и H_2O 15,85%. Дифференциальная кривая нагревания (фиг. 3) по своему виду как бы объединяет кривые нагревания для CuO_2 с экзотермическим эффектом при 90° и для $Cu(OH)_2$— с эндотермическим эффектом при 100°. Процесс распада соединения $CuO_2 \cdot H_2O$ с выделением активного кислорода идет с большой скоростью при 90° и выше

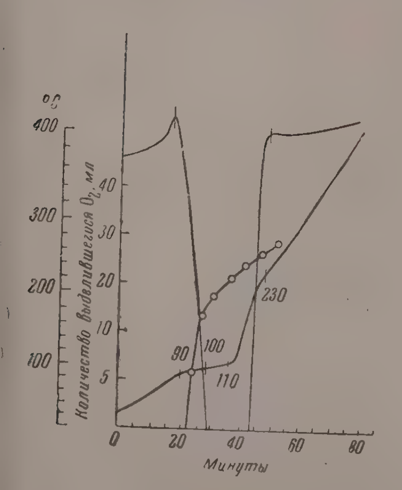

и к моменту завершения процесса удаления воды полностью заканчивается по реакциям: $2CuO_2 \cdot H_2O \rightarrow 2Cu(OH)_2 + O_2$; $2Cu(OH)_2 \rightarrow 2CuO + + 2H_2O$.



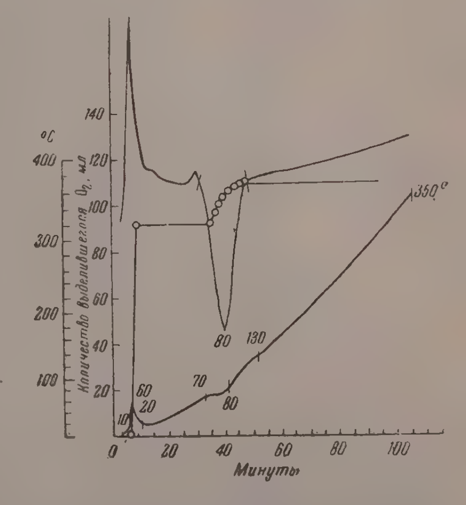
Фиг. 1. Кривые нагревания и выделения активного кислорода CuO_2



Фиг. 2. Кривая нагревания $Cu(OH)_2$



Фиг. 3. Кривая нагревания и выделения активного кислорода $CuO \cdot H_2O$



Фиг. 4. Кривая нагревания и выделения активного кислорода $CuO_2 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$

$CuO_2 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$. Состав данного продукта по анализу: CuO 53,92%, акт. O_2 21,68% и H_2O 24,40%. Снятые кривые нагревания (фиг. 4) наиболее сложны. Кроме термических эффектов, свойственных соединению $CuO_2 \cdot H_2O$, возникает дополнительный, резко выраженный экзотермический эффект при 20°, связанный с малоустойчивой кристаллизационной перекисью водорода. Подобные термические эффекты вообще характерны для многих пергидратных соединений. Второй экзотермический эффект при 70° по величине незначителен, в силу того, что при реакции распада H_2O_2 терялся активный кислород также и из CuO_2. Процесс дегидратации и превращения исходного соединения в CuO начинается при 70° при параллельно идущем завершении выделения активного кислорода. Приведенная на фиг. 4 кривая выделения активного кислорода подтверждает идущие процессы превращения $CuO_2 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O \rightarrow CuO_2 \cdot H_2O \rightarrow CuO$.

Таким образом, из всех рассмотренных перекисных соединений меди наиболее термически устойчивым соединением является безводная перекись меди CuO_2. Гидратная форма $CuO_2 \cdot H_2O$ значительно менее устойчива, и наименее устойчивым соединением является соединение $CuO_2 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$. Ценным свойством последнего является то обстоятельство, что при известных условиях дегидратации наличие активного кислорода в форме, связанной H_2O_2, способствует получению CuO_2 более высокого качества и открывает возможность ее широкого синтеза и, возможно, применения как активного кислородсодержащего катализатора.

Опыты обезвоживания «остатков» $CuO_2 \cdot H_2O$ и $CuO_2 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$

Полученные при реакциях взаимодействия гидроокиси меди с перекисью водорода соединения $CuO_2 \cdot H_2O$ и $CuO_2 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$ всегда содержат значительное количество водных растворов перекиси водорода. Отделение маточных растворов при высокой степени дисперсности твердых фаз весьма трудно. Поэтому высушивание таких «остатков» неизбежно приводит к разложению, поскольку соединения меди по отношению к перекиси водорода являются хорошими катализаторами. Но это одна из причин неудачных попыток получить перекись меди CuO_2 в безводном состоянии из $CuO_2 \cdot H_2O$. Поведение этого соединения при термическом распаде дает достаточное основание рассматривать его не как гидрат CuO_2, а как соединение гидроперекисного типа Cu(OOH)(OH). Наличие впервые полученного соединения $CuO_2 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$, которое является пергидратом перекиси меди Cu(OOH) (OH) $\cdot H_2O_2$, позволяет рассчитывать на более благоприятную возможность получения CuO_2, однако в особых мягких условиях сушки.

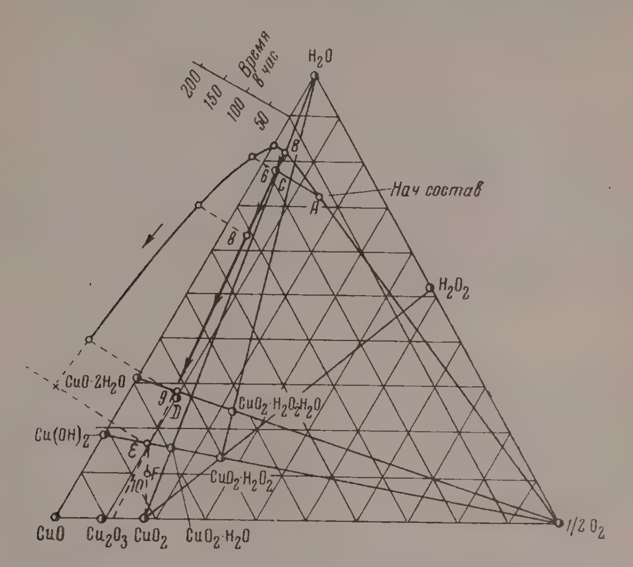
В целях выяснения направления изменения химического состава «влажных остатков» были взяты два образца, соответствующие твердым фазам $CuO_2 \cdot H_2O$ и $CuO_2 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$, и подвергнуты высушиванию в эксикаторе над фосфорным ангидридом при 0°. Состав этих остатков следующий:

	CuO	O_2акт.	H_2O
Для «остатка» $CuO_2 \cdot H_2O$ —	10,45	21,13	68,42
Для «остатка» $CuO_2 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$ —	12,28	16,16	73,51

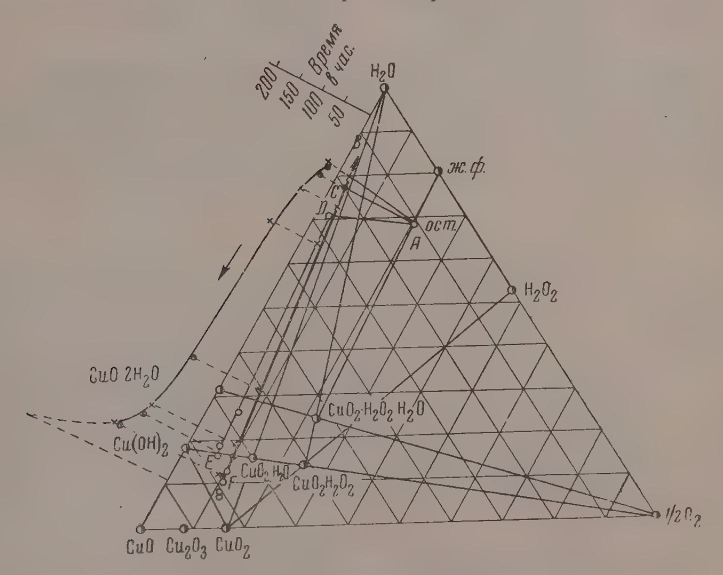
Последовательное изменение состава этих продуктов показано на диаграммах фиг. 5 и 6. На фиг. 5 начальный состав влажного продукта $CuO_2 \cdot H_2O$ изображен фигуративной точкой *A*, а изменение состава при сушке—линиями *ACDE*... Направление *AC* показывает, что в начальной стадии (в течение 6 час.) процесс идет преимущественно с уменьшением содержания активного кислорода (распад перекиси водорода из раствора), а затем по направлению *BD* — процесс удаления воды с постепенно возрастающей потерей активного кислорода. Процесс идет медленно и через 120 час. достигнутый состав определяется положением фигуратив-

ной точки D, не достигая таким образом точки E, которой соответствует наличие механической смеси $CuO_2 \cdot H_2O + Cu(OH)_2$.

Из фиг. 6 видно, что состав «влажного остатка» A действительно соответствует твердой фазе $CuO_2 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$. В зависимости от условий



Фиг. 5. Диаграмма изменения состава «остатка» $CuO_2 \cdot H_2O$ при дегидратации

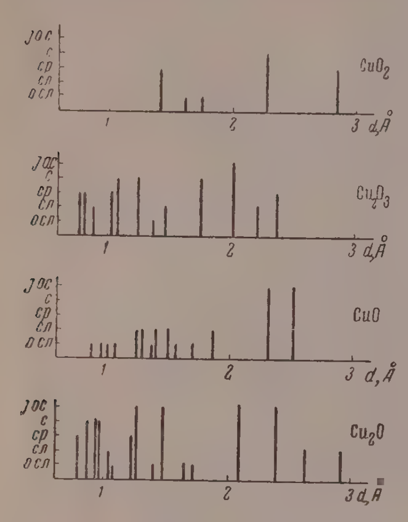


Фиг. 6. Диаграмма изменения состава «остатка» $CuO_2 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$ при дегидратации

сушки (над H_2SO_4 при 0°, P_2O_5 при 0° и P_2O_5 при 27°) через 24 часа полученные составы определяются положением фигуративных точек B, C и D, причем интенсивнее процесс протекает при 27°. Далее изменение составов подобно предыдущему, и через 6 суток, только в случае сушки при

27° над P_2O_5, полученный состав (фигуративная точка F) определяется как механическая смесь $Cu(OH)_2 + CuO_2 \cdot H_2O + CuO_2$.

Применяя небольшие размеры навесок ~0,5 *г*, в этом случае были легко получены продукты, отличающиеся высокой устойчивостью состава: CuO 81,6%, O_2 акт. 11,90% и H_2O 6, 5% (CuO_2— содержит CuO 83,26% и O_2 акт. 16,74%), содержащие свободную CuO_2. Поэтому для получения достаточно хорошей безводной перекиси меди CuO_2 необходимо применять быструю вакуумсушку и в качестве исходного материала $CuO_2 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$.



Фиг. 7. Сравнительная диаграмма зависимости величин межплоскостных расстояний и интенсивностей линий рентгенограмм для окислов меди

Качественный рентгенофазовый анализ кислородных соединений меди

Полученное при дегидратации $CuO_2 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$ перекисное соединение меди, примерного состава CuO_2, было сопоставлено с другими известными кислородными соединениями меди: Cu_2O, CuO и Cu_2O_3 по рентгенограммам Дебай - Шерера. Соединение Cu_2O_3 нами было получено анодным окислением металлической меди. Съемки были проведены на аппарате УРС-70 на медном излучении с никелевым фильтром А. А. Канищевой и А. Н. Зиминой.

На фиг. 7 приведены сравнительные диаграммы зависимости межплоскостных расстояний и интенсивностей линий для окислов меди. Линия рентгенограммы 2,84 Å для CuO_2 является характеристичной для CuO_2 и подтверждает ее наличие. В табл. 1 и 2 приведены полученные нами данные рентгенограмм Cu_2O_3 и CuO_2.

Таблица 1

Данные рентгенограмм Cu_2O_3

Степень интенсивности	2*l*	*l*	θ°	*d*, Å	Степень интенсивности	2*l*	*l*	θ°	*d*, Å
Средняя	37,8	18,9	18°42′	2,40	Сильная	75,8	37,9	37°30′	1,26
Слабая	40,2	20,1	20°	2,25	Сильная	91,6	45,8	45°18′	1,08
Оч. сильная	44,8	22,4	22°10′	2,04	Средняя	97,0	48,5	48°	1,035
Сильная	52,0	26,0	25°46′	1,77	Слабая	119,0	59,5	58°54′	0,898
Слабая	63,0	31,5	31°12′	1,48	Средняя	138,6	69,3	68°48′	0,826
Очень слабая	67,8	33,9	33°32′	1,40	Средняя	147,0	73,5	72°43′	0,806

Таблица 2

Данные рентгенограмм CuO_2

Степень интенсивности	2*l*	*l*	θ°	*d*, Å	Степень интенсивности	2*l*	*l*	θ°	*d*, Å
Средняя	32,9	16,0	15°42′	2,84	Слабая	57,4	28,7	28°24′	1,62
Сильная	39,8	19,9	19°42′	2,28	Средняя	66,6	33,3	32°58′	1,41
Слабая	52,6	26,3	26°02′	1,75					

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенные исследования твердых фаз перекисного типа, выявленные при изучении системы $Cu(OH)_2 — H_2O_2 — H_2O$ термическим анализом и дегидратацией над фосфорным ангидридом, показали, что процесс сопровождается распадом этих соединений и инициатором разложения является H_2O_2, в жидкой фазе абсорбированная остатками. Данные исследования твердых фаз $CuO_2 \cdot H_2O$ и $CuO_2 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$ дают достаточно оснований для рассмотрения этих соединений, имеющих гидроперекисную природу и строение $Cu(OOH)(OH)$ и $Cu(OOH)(OH) \cdot H_2O_2$.

В этом случае становятся понятными трудности получения безводной CuO_2 из $Cu(OOH)(OH)$, теоретически содержащей 16,7% акт. O_2. Осторожной сушкой при пониженных температурах удалось получить продукт с 11,9% активного кислорода, содержащий в своем составе CuO_2 и подтверждаемым наличием самостоятельной дифференциальной кривой нагревания и самостоятельной рентгенограммой.

ВЫВОДЫ

1. Выявленные при изучении тройной системы твердые фазы $Cu(OH)_2$, $CuO_2 \cdot H_2O$, $CuO_2 \cdot H_2O \cdot H_2O_2$ вместе с синтезированной CuO_2 были подвергнуты термическому анализу наряду со снятием кривых выделения активного кислорода.

2. Установлена последовательность процесса термического разложения всех приведенных соединений.

3. Безводная CuO_2 отличается наибольшей устойчивостью и разлагается с образованием CuO и O_2 при температурах 110—120°.

4. Полученная при дегидратации $CuO_2 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$ CuO_2 подтверждена данными термического анализа и рентгенограммами по Дебай-Шереру.

5. Соединения $CuO_2 \cdot H_2O$ и $CuO_2 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$ следует рассматривать как соединения гидроперекисного типа: $Cu(OOH)(OH)$ и $Cu(OOH)(OH) \cdot H_2O_2$.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
15.VI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. С. З. Макаров и Т. И. Арнольд, Изв АН СССР, Отд. хим. н. **1960**, 1913.
2. L. I. Thenard, Ann. Chim. Phys. **9**, 51 (1818).
3. Д. И. Менделеев, Основы химии, **11**, 715 (1895).
4. G. Krüss, Ber. **17**, 2594 (1884).
5. L. Moser, Z. anorgan. Chem. **54**, 127 (1907).
6. C. Weltzien, J. prakt. Chem. **140**, 207 (1866).
7. L. Swintkovsky, Liebigs Ann. Chem. **141**, 205 (1867).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 12

А. А. БАЛАНДИН, А. А. ТОЛСТОПЯТОВА и И. Р. КОНЕНКО

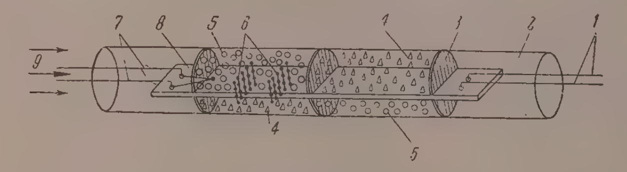
ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ИЗОПРОПИЛОВОГО СПИРТА И ЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ДВУОКИСИ ТИТАНА (АНАТАЗЕ) ПРИ ПОМОЩИ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ТЕРМОПАРЫ

Исследование таких вопросов, как изменение активности катализатора в ходе опыта, его регенерация, активность различных катализаторов в одной и той же реакции, процесс углеотложения на катализаторе, наконец изучение равновесия и кинетики реакции, значительно облегчается, если пользоваться дифференциальной термопарой [1—3]. Как известно, дифференциальная термопара позволяет измерять тепловые эффекты процессов, протекающих на катализаторе, а следовательно позволяет изучить все факторы, влияющие на скорость этих процессов. При этом под «тепловым эффектом реакции» понимается тепло, выделяющееся в данном процессе, как мера скорости каталитической реакции в конкретных условиях. Большим достоинством метода является возможность фиксировать быстрые изменения активности и селективности, происходящие в первые 10—20 мин. после начала опыта (до установления стационарного режима работы).

В нашей работе дифференциальная термопара (хромель-копелевая) была применена для изучения реакций дегидрогенизации и дегидратации изопропилового спирта и дегидрогенизации и необратимого катализа углеводородов — циклогексана, циклогексена и 1,4-циклогексадиена — на одной из модификаций двуокиси титана (анатазе).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дифференциальная термопара имела 20 спаев — по 10 спаев с каждой стороны слюдяной пластинки, на которой она крепилась, причем все 20 спаев располагались на одной половине пластинки; общая длина плас-



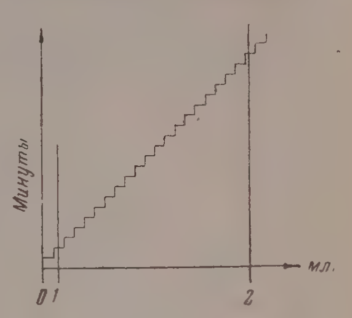
Фиг. 1. Расположение катализатора в трубке с дифференциальной термопарой:

1 — выводы дифференциальной термопары; *2* — каталитическая трубка; *3* — стеклянная вата; *4* — кусочки кварца; *5* — катализатор, *6* — спаи дифференциальной термопары; *7* — выводы обычной термопары; *8* — пластинка из слюды, на которой крепятся спаи дифференциальной термопары; *9* — направление потока вещества

тинки 50 *мм*, ширина — соответствовала внутреннему диаметру кварцевой трубки, толщина 1 *мм*. Катализатор располагался в трубке с дифференциальной термопарой так, как это показано на фиг. 1. При этом пластинка помещалась в реакторе таким образом, чтобы подаваемое

вещество поступало на ту ее половину, на которой находились спаи. При обратном расположении пластинки показания дифференциальной термопары могут искажаться. Обычная термопара (хромель-копелевая) крепилась на той же пластинке. Концы обеих термопар выводились из каталитической трубки через отверстия на ее концах; места вывода проволок заливались жидким стеклом. Непрерывная запись ЭДС термопары осуществлялась при помощи потенциометра ЭПП-09, в котором стрелка-указатель находилась в центре шкалы, что давало возможность фиксировать эндо- и экзотермические тепловые эффекты.

Кинетические опыты проводились в реакторе проточного типа [4, 5]. Энергия активации рассчитывалась из температурной зависимости m-объема одного из газообразных продуктов реакции, образующихся в единицу времени (*мл/мин*) поскольку глубина превращения не превышала 30%. Температура поддерживалась с точностью ±0,5°. Автоматическая подача вещества осуществлялась из стеклянного шприца при помощи универсального импульсного редуктора [6]. Скорость выделения и количество газообразных продуктов реакции измерялись и записывались на автоматическом газометре типа ГСП-10. Пример записи приведен на фиг. 2, из которой видно постоянство скорости выделения газа на протяжении всего опыта. Объем газообразных продуктов приводился к НТД. Анализ газа производился на автоматическом барботажном газоанализаторе [7]. Количество углистых отложений (кокса) на катализаторе определялось путем их выжигания. Сначала из реактора и с поверхности катализатора удалялись исходное вещество и продукты его превращения пропусканием азота, не содержащего кислорода. Затем через катализатор с постоянной скоростью пропускался воздух при температуре, превышавшей опытную на 40—50°. Образующаяся вода поглощалась силикагелем, а CO_2 — аскаритом, помещенным в U-образную трубку; по ее привесу судили о степени выжигания.



Фиг. 2. Кривая записи скорости выделения газа на газометре ГСП-10:

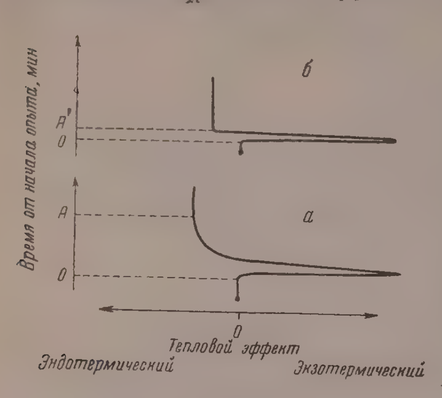
0 — момент пуска вещества в каталитическую трубку; 1 — начало отсчета выделяющегося при реакции газа; 2 — конец отсчета. Интервал 1—2 соответствует 20 мин.

Катализатор готовился гидролизом четыреххлористого титана дистиллированной водой при комнатной температуре, отмывкой полученной гидроокиси от ионов Cl′ (дистиллированной водой при 50° в течение 50 час.), высушиванием ее при 110° (6 час.) и дегидратацией гидроокиси в течение 24 час. при постепенном повышении температуры до 580°. Проведенный рентгеноструктурный анализ показал, что был получен анатаз.

Константы исходных веществ: изопропиловый спирт, т. кип 82,2° (747 *мм*); d_4^{20}0,7856; n_D^{20}1,3777; циклогексан, т. кип. 80,0° (751 *мм*); d_4^{20}0,7782; n_D^{20}1,4266; циклогексен, т. кип. 82,5° (756 *мм*); d_4^{20} 0,8093; n_D^{20}1,4455; 1,4-циклогексадиен, т. кип. 86,5—88° (751,5 *мм*); d_4^{20} 0,8480; n_D^{20}1,4728.

Дегидрогенизация и дегидратация изопропилового спирта. При изучении при помощи дифференциальной термопары превращения изопропилового спирта на TiO_2 было обнаружено резкое изменение величины теплового эффекта процесса в течение первых 15—20 мин. после начала опыта (табл. 1, фиг. 3, *а*). Оказалось (фиг. 3, *а*), что после обычного кратковременного экзотермического теплового эффекта, обусловленного начальной адсорбцией исходного вещества, наблюдается постепенное, в течение

15—20 мин., возрастание (по абс. величине) эндотермического теплового эффекта самого каталитического процесса. При этом на протяжении всего опыта общая скорость превращения спирта остается неизменной (фиг. 2). Такое изменение теплового эффекта процесса при постоянной суммарной активности катализатора указывает на то, что скорость одной из реакций спирта уменьшается, а другой — в равной степени возрастает. Проведенный по ходу опыта анализ проб газообразных продуктов реакции показал (табл. 1), что в первые 7—8 мин. спирт практически только дегидрируется, затем протекают совместно обе реакции, причем величина отношения скорости дегидрогенизации к скорости дегидратации постепенно уменьшается, а спустя 15—20 мин. после начала опыта происходит только дегидратация. Нерегенерированный зауглероженный катализатор, обработанный током азота, очищенного от кислорода, проводит с самого начала только дегидратацию спирта, при этом тепловой эффект процесса не меняется в течение всего опыта.



Фиг. 3. Сравнение записи дифференциального теплового эффекта реакции изопропилового спирта на катализаторах TiO_2 и Cr_2O_3:

а — дифференциальный тепловой эффект реакции на двуокиси титана. Отрезок *ОА* соответствует 20 мин.; *б* — дифференциальный тепловой эффект реакции на окиси хрома. Отрезок *ОА* соответствует 1—2 мин.

Из сопоставления показаний дифференциальной термопары, результатов анализа продуктов реакции по ходу опыта и степени зауглероживания поверхности следует, что между изменением соотношения скоростей дегидрогенизации и дегидратации изопропилового спирта и зауглероживаниям TiO_2 имеется симбатная зависимость. Хотя процесс углеотложения на катализаторах в ходе реакции явление давно известное [8—12], однако в литературе отсутствуют факты, аналогичные описанному выше. По всей вероятности, изменение избирательности при постоянной общей активности TiO_2 связано с зауглероживанием поверхности, изменяющим природу активных центров, при этом число центров и их активность, по-видимому, заметно не меняются.

Таблица 1

Изменение состава газа и величины теплового эффекта в течение опыта при превращении изопропилового спирта на TiO_2

Время от начала опыта в минутах	ΔH*	Состав газа	
		C_3H_6	H
8—10	5—11	43,8	54,5
15	12—15	61,7	38,2
20	15—16	72,5	26,8

* ΔH — тепловой эффект реакции в относительных делениях шкалы потенциометра.

В то же время нам **удалось показать** (фиг. 3, *б*), что зауглероживание поверхности Cr_2O_3 не влияет на активность и избирательность Cr_2O_3 в реакциях дегидрогенизации и дегидратации изопропилового спирта: соотношение скоростей этих реакций на протяжении всего опыта (1—2 часа) остается неизмененным, не меняется и величина теплового эффекта процесса.

Как следует из табл. 2—4, углеотложение на TiO_2 влияет на избирательность катализатора, изменяя величины энергии активации и предэкспоненциального множителя K_0 дегидрогенизации и дегидратации изопропилового спирта. Так, энергия активации дегидрогенизации на незауглероженной TiO_2 на 2,9 *ккал/М* больше, чем на частично заугле-

роженной; вместе с тем углеотложение ведет к полному подавлению этой реакции. По-видимому, углеотложение несколько изменяет и энергию соседних еще незауглероженных центров, проводящих дегидрогенизацию. Интересно отметить, что на незауглероженной TiO_2 величина K_0 дегидрогенизации, пропорциональная числу активных центров дегидрогенизации, больше, чем на частично зауглероженной.

При помощи дифференциальной термопары нам быстро удалось найти условия регенерации TiO_2: после каждого опыта со спиртом углистая пленка удалялась пропусканием воздуха в течение 20—30 мин. при температуре, превышавшей опытную на 40—50°. О конце регенерации судили по показанию потенциометра ЭПП-0,9: полному удалению кокса соответствовало нулевое положение стрелки-указателя. Было показано, что выжигание углистых отложений происходит постепенно: при температуре опыта удаляется, по-видимому, лишь поверхностная пленка кокса, а при повышении температуры на 40—50° выжигается оставшийся кокс, находящийся в порах. После такой регенерации TiO_2 всегда наблюдалась воспроизводимость опытов.

Таблица 2

Дегидрогенизация изопропилового спирта на незауглероженной TiO_2

(объем катализатора 6,4 *мл*, вес 4,4 *г*, длина слоя 20 *мм*, скорость подачи 0,294 *мл/мин*)

ε_{H_2} = 11900 *кал/М*; $K_{0\,средн.}$ = $1{,}9 \cdot 10^5$

Температура °C	m_{H_2} мл/мин·1 мл кат-ра	lg K_0	$\frac{\varepsilon}{\lg K_0} \cdot 10^{-3}$
266	2,94	5,31	2,24
	2,56	5,23	2,28
282	4,35	5,33	2,24
	3,97	5,29	2,25
294	5,2	5,30	2,25
	4,95	5,25	2,26
310	6,87	5,30	2,25
	6,22	5,25	2,26
	Среднее	5,28	2,25

Таблица 3

Дегидрогенизация и дегидратация изопропилового спирта на частично зауглероженной TiO_2

(объем катализатора 6,4 *мл*, вес 4,4 *г*, длина слоя 20 *мм*, скорость подачи 0,294 *мл/мин*)

ε_{H_2}=9000 *кал/М*; $K_{0\,средн.}$=$1{,}02 \cdot 10^4$ ε_{H_2O}=24400 *кал/М*; $K_{0\,средн.}$=$4{,}5 \cdot 10^9$

Температура °C	$m_{газа}$ мл/мин	Дегидрогенизация			Дегидратация			Газовый анализ %	
		m_{H_2} мл/мин·1 мл кат-ра	lgK_0	$\frac{\varepsilon}{\lg K_0} \cdot 10^{-3}$	$m_{C_3H_6}$ мл/мин·1 мл кат-ра	lgK_0	$\frac{\varepsilon}{\lg K_0} \cdot 10^{-3}$	C_3H_6	H_2
266	18,8	2,28	4,02	2,24	0,61	9,68	2,52	20,7	77,6
282	27,8	2,94	4,02	2,24	1,39	9,74	2,50	32,0	68,0
294	33,4	3,25	3,97	2,27	1,95	9,69	2,52	37,6	62,4
310	44,0	4,35	4,01	2,24	2,50	9,55	2,56	36,8	63,2
		Среднее	4,01	2,24		9,65	2,53		

Дегидрогенизация циклогексана. В настоящей работе было показано, что при дегидрогенизации циклогексана на TiO_2 сначала с ростом зауглероженности поверхности происходит небольшое увеличение активности, а при полном зауглероживании — некоторое ее уменьшение (табл. 5). Реакция изучалась на полностью зауглероженной TiO_2, где углистая пленка не снималась с катализатора даже при регенерации (регенерация производилась в течение 30 мин. током воздуха при температуре опыта), и на не полностью зауглероженной TiO_2. В последнем случае регенерация осуществлялась так же, как и при изу-

Таблица 4

Дегидратация изопропилового спирта на полностью зауглероженной TiO_2

(объем катализатора 10 *мл*; вес 7,1 *г*; длина слоя 45 *мм*, скорость подачи 0,263 *мл/мин*)

ε_{H_2O}=22900 *кал/М*; $K_{0_{средн.}}=3{,}7\cdot10^9$

Температура °C	$m_{C_3H_6}$ *мл/мин·1мл* кат-ра	$\lg K_0$	$\frac{\varepsilon}{\lg K_0}\cdot10^{-3}$	$m_{C_3H_6}$ *мл/мин*, рассчитанное по ε_{H_2O} и $K_{0средн.}$
221	0,18	9,35	2,45	2,9
225	0,28	9,40	2,44	3,5
229	0,54	9,59	2,36	4,1
235	0,67	9,65	2,37	5,2
245	0,88	9,58	2,39	8,3
249	1,32	9,71	2,36	9,8
250	1,42	9,71	2,36	10,5
255	1,56	9,66	2,37	12,6
		Среднее 9,57	2,39	

Таблица 5

Дегидрогенизация циклогексана на частично и полностью зауглероженной TiO_2

Полностью зауглероженная TiO_2 (объем катализатора 10 *мл*, вес 7,1 *г*, длина слоя 45 *мм*, скорость подачи 0,224 *мл/мин*) $\varepsilon=25200$ *кал/М*; $K_{0_{средн.}}=4{,}9\cdot10^7$

Частично зауглероженная TiO_2 (объем катализатора 6,4 *мл*, вес 4,4 *г*, длина слоя 32 *мм*, скорость подачи 0,224 *мл/мин* $\varepsilon=19000$ *кал/М*; $K_{0_{средн.}}=8{,}9\cdot10^5$

Температура °C	m_{H_2} *мл/мин·1 мл* кат-ра	$\lg K_0$	$\frac{\varepsilon}{\lg K_0}\cdot10^{-3}$	Температура °C	m_{H_2} *мл/мин·1 мл* кат-ра	$\lg K_0$	$\frac{\varepsilon}{\lg K_0}\cdot10^{-3}$
426	0,71	7,72	3,27	443	1,26	5,90	3,22
428	0,70	7,70	3,27	450	1,63	5,95	3,19
432	0,78	7,72	3,26	460	2,25	6,01	3,16
437	0,86	7,68	3,26	476	2,52	5,95	3,19
448	1,26	7,74	3,26	486	2,84	5,92	3,21
460	1,52	7,68	3,28			Среднее 5,95	3,19
470	1,74	7,64	3,30				
479	2,27	7,66	3,28				
		Среднее 7,69	3,27				

чении превращений изопропилового спирта. В обоих случаях реакция протекала без побочных процессов. В газообразных продуктах содержалось до 99% водорода. В жидком катализате содержание непредельных не превышало 1% (490°), а при 450° непредельные отсутствовали. Активность катализатора устойчива в обоих случаях. В табл. 5 представлены данные, характеризующие дегидрогенизацию циклогексана на обеих поверхностях анатаза. Как видно из табл. 5, разница в энергиях активации и в предэкспоненциальных множителях K_0 значительная.

Дегидрогенизация и необратимый катализ циклогексена. Оказалось, что незауглероженный анатаз способствует протеканию реакции необратимого катализа в большей степени, чем зауглероженный. Это подтверждается анализом проб катализата, отбиравшихся в ходе опыта через каждые 10 мин. (табл. 6). Необратимый катализ циклогексена изучался на незауглероженной TiO_2 в интервале 300—390°, дегидрирование — на зауглероженной TiO_2 в интервале 400—460°. Количество прореагиро-

вавшего в 1 мин. циклогексена находилось как разность количеств поданного и непрореагировавшего циклогексена. Процентное содержание непрореагировавшего циклогексена определялось в катализате, собранном в течение первых 7—8 мин. после начала опыта, методом бромных чисел. В табл. 7 приведены данные по дегидрогенизации и необратимому

Таблица 6

Изменение содержания циклогексена в катализате в течение опыта при необратимом катализе на TiO_2

Температура °C	Номер пробы катализата	Содержание циклогексена %	Температура °C	Номер пробы катализата	Содержание циклогексена %	Температура °C	Номер пробы катализата	Содержание циклогексена %
390	1	66,4	437	1	50,5	449	1	58,4
	2	75,0		2	56,0		2	62,9
	3	78,5		3	60,0		3	68,5
	4	82,0						

Таблица 7

Дегидрогенизация и необратимый катализ циклогексена на TiO_2

(объем катализатора 6,4 *мл*, вес 4,4 *г*, длина слоя 3,2 *см*, скорость подачи 0,263 *мл/мин*)

Дегидрогенизация на зауглероженной TiO_2; $\varepsilon=25000$ *кал/М*; $K_{0\,средн.}=6{,}2\cdot10^7$				Необратимый катализ на незауглероженной TiO_2; $\varepsilon=26100$ *кал/М*; $K_{0\,средн.}=2{,}7\cdot10^9$			
Температура °C	m_{H_2} *мл/мин·1 мл* кат-ра	$\lg K_0$	$\frac{\varepsilon}{\lg K_0}\cdot10^{-3}$	Температура °C	Количество прореагировавшего C_6H_{10} (*мл/мин·1 мл* кат-ра)	$\lg K_0$	$\frac{\varepsilon}{\lg K_0}\cdot10^{-3}$
403	1,09	8,10	3,08	300	0,078		
425	1,31	7,94	3,15	309	0,28	9,25	2,82
427	1,30	7,91	3,16	329	0,86	9,41	2,74
437	1,51	7,88	3,17	346	1,79	9,47	2,76
449	2,19	7,91	3,16	360	2,39	9,50	2,75
460	3,05	7,93	3,15	368	2,81	9,35	2,79
				381	4,70	9,41	2,78
		Среднее 7,95	3,15	390	5,25	9,33	2,80
						Среднее 9,44	2,80

Таблица 8

Дегидрогенизация 1,4-циклогексадиена на TiO_2

(объем катализатора 6,4 *мл*, вес 4,4 *г*, длина слоя 32 *мм*, скорость подачи 0,263 *мл/мин*)

$\varepsilon=22300$ *кал/М*; $K_{0\,средн.}=2{,}4\cdot10^7$

Температура °C	m_{H_2} *мл/мин·1 мл* кат-ра	$\lg K_0$	$\frac{\varepsilon}{\lg K_0}\cdot10^{-3}$
362	0,58	7,53	2,96
374	0,75	7,42	3,01
382	0,98	7,44	3,00
398	1,59	7,46	2,99
456	2,42	7,07	3,16
		Среднее 7,38	3,02

катализу циклогексена. Обе реакции изучались в области, где равновесие полностью сдвинуто в сторону прямой реакции. Из табл. 7 видно, что при близких величинах энергии активации, K_0 необратимого катализа на незауглероженной TiO_2 на два порядка выше, чем K_0 дегидрогенизации на зауглероженной TiO_2.

Дегидрогенизация 1,4-циклогексадиена. 1,4-Циклогексадиен, как и циклогексен, на TiO_2 подвергается дегидрогенизации и необратимому катализу, причем зауглероживание поверхности, как и в случае циклогексена, способствует в большей степени протеканию реакции дегидрогенизации. В табл. 8 представлены данные для расчета энергии активации дегидрогенизации 1,4-циклогексадиена.

Необходимо отметить, что с ростом зауглероживания поверхности TiO_2 величина $\varepsilon \cdot 10^{-3}/\lg K_0$, характеризующая распределение активных центров, в случае дегидрогенизации циклогексана почти не меняется (табл. 5). Постоянство величин $\varepsilon \cdot 10^{-3}/\lg K_0$ наблюдается и при дегидрогенизации или дегидратации изопропилового спирта на TiO_2 различной степени зауглероженности (табл. 2—4). В случае дегидрогенизации циклогексана, циклогексена или циклогексадиена на полностью зауглероженной TiO_2 величина $\varepsilon \cdot 10^{-3}/\lg K_0$ также изменяется незначительно (табл. 5, 7, 8), что свидетельствует о том, что каталитические центры при дублетном механизме дегидрогенизации не экранируются зарамочными заместителями.

ВЫВОДЫ

При помощи дифференциальной термопары удалось показать, что происходящее в ходе опыта постепенное зауглероживание поверхности анатаза полностью подавляет дегидрогенизацию спирта и способствует его дегидратации, при этом суммарная активность катализатора не меняется; подавляет реакцию необратимого катализа циклогексена, циклогексадиена и способствует протеканию дегидрогенизации циклогексена, циклогексадиена и циклогексана.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
26.VI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Баландин и В. В. Патрикеев, Ж. общ. химии **14**, 57 (1944).
2. В. В. Патрикеев, Проблемы кинетики и катализа, Изд. АН СССР, М.— Л., **5**, 198 (1948).
3. Н. В. Гончарова, А. А. Войтехов, В. И. Каржев и Д. И. Орочко, Химия и технология топлива и масел, № 1, 3 (1957); № 3, 7 (1957).
4. А. Х. Борк и А. А. Толстопятова, Ж. физ. химии **12**, 227, 236, 246 (1938).
5. А. А. Баландин, Ж. общ. химии **12**, 160 (1942).
6. В. В. Патрикеев и В. А. Ферапонтов, Вестн. АН СССР, № 12, 33 (1958).
7. В. В. Патрикеев и И. Р. Коненко, Передовой научно-технический и производственный опыт, № 9—58—93/20 (1958).
8. А. М. Рубинштейн и Е. П. Грачева, Ж. физ. химии **8**, 133 (1936).
9. А. А. Баландин и Н. З. Котелков, Ж. прикл. химии **15**, 139 (1942).
10. А. А. Баландин и Н. З. Котелков, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1942**, 230.
11. Н. З. Котелков, Ж. прикл. химии **29**, № 10, 1585 (1956).
12. Н. З. Котелков, Ж. прикл. химии **27**, № 10, 1019 (1954); № 11, 1221 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 12

Ю. А. ЕРШОВ, В. Б. МИЛЛЕР, М. Б. НЕЙМАН и М. Г. ГОНИКБЕРГ

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ n-$C_3H_7J + KJ^*$ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 3000 *кГ/см²*

В предыдущих работах [1, 2] была исследована кинетика реакции изотопного обмена n-$C_3H_7J + KJ^*$ в этиловом спирте и ацетоне, а также измерена электропроводность растворов KJ в этих растворителях при давлениях до 2500 *кГ/см²*. Было показано, что эта реакция в ацетоне и этиловом спирте протекает по ионно-молекулярному механизму и что скорость ее в ацетоне при атмосферном давлении приблизительно в 200 раз больше, чем в этиловом спирте. С повышением давления скорость указанной реакции в этиловом спирте возрастает, а в ацетоне, наоборот, существенно убывает. Чтобы объяснить различный эффект давления на скорость данной реакции в этиловом спирте и ацетоне, было высказано предположение о значительной десольватации иона J^- при образовании активированного комплекса.

Для проверки этого предположения в настоящей работе было исследовано влияние давления на скорость реакции n-$C_3H_7J + KJ^*$ в метилэтилкетоне и циклогексаноне и измерена электропроводность растворов KJ в этих же растворителях при различных давлениях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика измерения констант скорости в названных растворителях при различных давлениях аналогична описанной в работе [1]. Растворители и KJ^* готовились так же, как в [2]. Следует отметить только, что навеска n-C_3H_7J для приготовления растворов малых концентраций (порядка 0,001 *M*) отбиралась ультрамикробюреткой [3]. Константа скорости реакции рассчитывалась по формуле, выведенной для ионно-молекулярного механизма [1] (с учетом изменения степени диссоциации KJ при повышении давления), и оставалась постоянной с изменением концентрации в пределах ошибки измерений. Величина изменения объема системы $\Delta V^{\neq}$ при образовании активированного комплекса рассчитывалась по формуле (1).

$$\Delta V^{\neq} = -RT\,[(\partial \ln k/\partial p)_T + \varkappa], \qquad (1)$$

где величина $(d\ln k/dp)_T$ определялась при помощи графического дифференцирования полученной нами зависимости $\lg k_p$ от p (k_p — константа скорости реакции при давлении p), а значение $\varkappa$ — изотермический коэффициент сжимаемости растворителя — рассчитывался по литературным данным [4].

Степень диссоциации KJ в метилэтилкетоне и циклогексаноне приближенно определялась, как и в работе [2], по величине отношения λ/λ_∞, где λ — эквивалентная электропроводность раствора KJ при данной концентрации и давлении; λ_∞ — соответствующая величина при бесконечном разбавлении. Измерение электропроводности растворов KJ в названных растворителях при различных давлениях и данной температуре и обработка результатов измерений проводились по той же мето-

дике, что и в работе [2]. Результаты измерения электропроводности сведены в табл. 1.

Анализ данных табл. 1 показывает, что эквивалентная электропроводность растворов KJ и константа ионизации $K=\alpha^2 c/(1-\alpha)$ в названных двух растворителях количественно изменяются так же, как в ацетоне и этиловом спирте [2]. Нужно лишь отметить, что в циклогексаноне электропроводность KJ резко падает (приблизительно в 10 раз) при увеличении давления от 800 до 1300 *кГ/см²*. Наиболее вероятной причиной такого значительного понижения электропроводности является быстрое возрастание вязкости циклогексанона при увеличении давления в указанном интервале. Оценку увеличения вязкости с возрастанием давления можно было попытаться приближенно произвести при помощи правила Вальдена, согласно которому $\lambda_\infty \eta = \text{const}$, ($\eta$ — вязкость) для данного вещества в различных растворителях. При помощи правила Вальдена нами были вычислены значения λ_∞ для растворов KJ в ацетоне и этиловом спирте при высоких давлениях по величине произведения $\lambda_\infty \eta$ при атмосферном давлении и имеющимся в литературе [5] данным о вязкости этих растворителей при различных давлениях и температурах. В табл. 2 приведены результаты указанных вычислений. Экспериментальные значения λ_∞ взяты из [2].

Таблица 1

Электропроводность растворов KJ в метилэтилкетоне и циклогексаноне

Циклогексанон $t=0°$		Метилэтилкетон $t=20°$	
$c \cdot 10^3$ *М/л*	*см²/λΩМ*	$c \cdot 10^3$ *М/л*	*см²/λΩМ*
$p=1$ *Г/см²*		$p=1$ *кГ/см²*	
3,48	12,72	3,12	83,2
1,74	14,46	1,56	95,5
0,348	18,05	0,312	117
0,174	18,85	0,156	119
0	20,8(λ_∞)	0	131(λ_∞)
$p=800$ *кГ/см²*		$p=1000$ *кГ/см²*	
3,60	7,30	3,37	59,8
1,80	8,21	1,68	66,9
0,360	10,0	0,337	76,2
0,108	10,3	0,168	76,6
0	11,2(λ_∞)	0	83(λ_∞)
$p=1300$ *кГ/см²*		$p=2000$ *кГ/см²*	
3,65	1,08	3,53	44,1
1,83	1,25	1,77	47,5
0,365	1,38	0,353	51,8
0,183	1,48	0,177	50,7
0	1,57(λ_∞)	0	55(λ_∞)

Таблица 2

Значения λ_∞, полученные экспериментально и вычисленные по правилу Вальдена

($t=20°$)

Растворитель	p *кГ/см²*	$\eta \cdot 10^3$ пуаз	$\lambda_\infty \eta$	λ_∞ рассчит.	λ_∞ эксперим.
Этанол	1	12	0,571	(47,5)	47,5
	1500	21		27,2	28,5
	2500	30		19	21,5
Ацетон	1	3,3	0,589	(178,5)	178,5
	1500	6,7		88	90,2
	2500	9,2		64	63,5

Сравнение последних двух столбцов табл. 2 показывает хорошее соответствие экспериментальных и рассчитанных значений λ_∞ в ацетоне и этиловом спирте. Таким образом, при помощи правила Вальдена можно, по-видимому, проводить приближенную оценку величины λ_∞ растворов электролитов при различных давлениях, если известны вязкости растворителей при этих давлениях и произведение $\lambda_\infty \eta$ при 1 *атм*, и наоборот, по известным λ_∞ при различных давлениях можно получать с удовлетворительным приближением значения вязкости при тех же давлениях. Если вязкость циклогексанона при 1 *атм* и 0° принять рав-

ной 1, то в случае соблюдения правила Вальдена, при $p=1300$ $кГ/см^2$ и той же температуре, вязкость этого растворителя будет иметь величину ~ 12. Столь значительное возрастание вязкости циклогексанона, вероятно связано с тем, что при давлении ~ 1800 $кГ/см^2$ растворы KJ в циклогексаноне при 0° замерзают и, следовательно, при давлении 1300 $кГ/см^2$ растворы циклогексанона близки к точке замерзания.

Результаты исследования кинетики реакции n-C_3H_7J+KJ * в метилэтилкетоне и циклогексаноне при различных давлениях приведены в табл. 3.

Таблица 3

Константы скорости реакции n-C_3H_7J+KJ *

Растворитель	p $кГ/см^2$	Температура °C	$c\cdot 10^3$ $М/л$		$к\cdot 10^3$ $М/л\cdot сек$
			n-C_3H_7J	KJ	
Метилэтилкетон	1	20	2—7	2—7	75
	2000	20	2	2	54
	3200	20	2	2	46
Циклогексанон	1	0	3—5	1—3	23
	800	0	2—3	2—3	29
	1300	0	2	2	33
	1400	0	2	2	38
	1500	0	2	2	36

Из данных табл. 3 видно, что изученная нами реакция тормозится с повышением давления при проведении ее в растворе метилэтилкетона; в то же время константа скорости этой реакции в растворе циклогексанона возрастает с увеличением давления.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Согласно формуле (2)

$$\Delta V^{\neq} = \Delta V_0^{\neq} + \Delta V_s^{\neq} - \Delta V_{is}, \qquad (2)$$

предложенной в работе [6], реакцию n-$C_3H_7J+J^-$ в растворителе можно представить в виде следующего цикла: 1) выведение молекулы n-C_3H_7J и иона J^- из бесконечно разбавленного раствора в вакуум на бесконечном расстоянии друг от друга (изменение объема $-\Delta V_{is}$); 2) образование активированного комплекса в вакууме (изменение объема $\Delta V_0^{\neq}$); 3) введение активированного комплекса в растворитель (изменение объема $\Delta V_s^{\neq}$); 4) распад активированного комплекса и разведение реагирующих частиц в растворителе на бесконечность (изменение объема $\Delta V^{\neq}$).

Величина ΔV_{is} приближенно равна сумме объемных эффектов растворения J^- и n-C_3H_7J, экстраполированных на бесконечное разведение. Величина ошибки такого приближения определяется разностью объемов частиц в чистом веществе и в вакууме. Так как объемный эффект растворения J^- несравненно больше, чем для n-C_3H_7J, то мы принимаем приближенно, что $\Delta V_{is} = \frac{\Delta V_\infty}{2}$, где ΔV_∞ — объемный эффект растворения KJ при бесконечном разведении. Нами были проведены измерения объемного эффекта растворения KJ в метилэтилкетоне и циклогексаноне при различных концентрациях. Найденные по результатам этих измерений значения $\Delta V_\infty/2$ составляют соответственно —33 и около —20 $см^3/М$, т. е. объемный эффект сольватации иона J^- в растворе ме-

тилэтилкетона значительно больше, чем в растворе циклогексанона. В то же время вычисленные по уравнению (1) из данных табл. 3 значения $\Delta V^{\neq}$ составляют $+2$ *см*^{3}/*М* в растворе метилэтилкетона и —9 *см*^{3}/*М* — в растворе циклогексанона, т. е. отличаются даже по знаку. Аналогичные соотношения величин $\Delta V_{\infty}/2$ и $\Delta V^{\neq}$ наблюдались в проведенном ранее исследовании той же реакции в ацетоне и этиловом спирте [1]. В ацетоне отрицательная величина объемного эффекта растворения KJ была значительно больше, чем в этиловом спирте; значение же $\Delta V^{\neq}$ было в ацетоне положительным, а в спирте — отрицательным.

Рассмотрим теперь остальные величины в уравнении (2). Оценочное значение величины $-\Delta V_0^{\neq} = 10—14$ *мл*/*М* [2]. Что касается величины $\Delta V^{\neq}$, то мы считаем, что она по абсолютной величине меньше, чем ΔV_{is}, т. е. полагаем, что ион J^-, войдя в активированный комплекс, взаимодействует с растворителем слабее, чем вне комплекса, вследствие чего сжатие растворителя становится меньше. Причиной такого ослабления взаимодействия может быть, например, рассредоточение электронного облака иона J^- при образовании связи с молекулой n-C_3H_7J. Приведенные выше данные показывают, что с повышением давления при малых отрицательных значениях $\Delta V_{\infty}/2$ реакция n-$C_3H_7J + J^-$ ускоряется, а при больших отрицательных величинах $\Delta V_{\infty}/2$ — замедляется. Этот факт согласуется с представлением о частичной десольватации иона J^- при образовании активированного комплекса, так как увеличение объема системы при такой десольватации иона по своему абсолютному значению может быть больше, чем сжатие системы за счет образования активированного комплекса.

В заключение считаем своим долгом выразить благодарность лобаранту В. В. Богачевой за повседневную помощь в работе.

ВЫВОДЫ

1. Измерены константы скорости реакции n-$C_3H_7J + KJ^*$ при давлениях до 3000 *кГ*/*см*^{2} в метилэтилкетоне при 20° и циклогексаноне при 0°.

2. В указанных растворителях измерены электропроводности растворов KJ при различных давлениях и объемные эффекты растворения KJ при атмосферном давлении.

3. Результаты исследования согласуются с представлением о частичной десольватации иона йода при образовании активированного комплекса в изученной ионно-молекулярной реакции изотопного обмена.

Институт химической физики
Академии наук СССР и
Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
29. VI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Г. Гоникберг, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Ф. С. Дьячковский, Г. П. Лихтенштейн и А. А. Опекунов, Ж. физ. химии **30**, 784 (1956).
2. Ю. А. Ершов, М. Г. Гоникберг, М. Б. Нейман и А. А. Опекунов, Докл. АН СССР **128**, 759 (1959).
3. М. Б. Нейман и А. А. Долженкова, Заводск. лаборатория **8**, 1007 (1950).
4. Intern. Crit Tables, **3**, стр. 41—45.
5. Bridgman, Proc. Nat. Acad. Sci. **11**, 603 (1925).
6. М. Г. Гоникберг, Докл. АН СССР **102**, 117 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 12

А. М. РУБИНШТЕЙН, Ю. А. ЭЛЬТЕКОВ и Т. Р. БРУЕВА

АДСОРБЦИОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МОНОГИДРАТА ОКИСИ АЛЮМИНИЯ И γ-ОКИСИ АЛЮМИНИЯ

Сопоставление адсорбируемости различных газов и паров на катализаторах и адсорбентах одинаковой химической природы позволяет сделать ряд выводов об относительной энергии адсорбции, об ориентации адсорбируемых молекул, о возможности двумерных фазовых переходов, о роли взаимодействия в адсорбируемом слое и неоднородности поверхности. В настоящее время насчитывается огромное число работ, посвященных адсорбции различных веществ, однако вышеуказанное сопоставление произвести в большинстве случаев не представляется возможным, поскольку в работах различных авторов образцы катализаторов одной и той же химической природы в значительной степени различались методами приготовления, условиями термической обработки, пористой структурой и содержанием примесей и поверхностных активных групп.

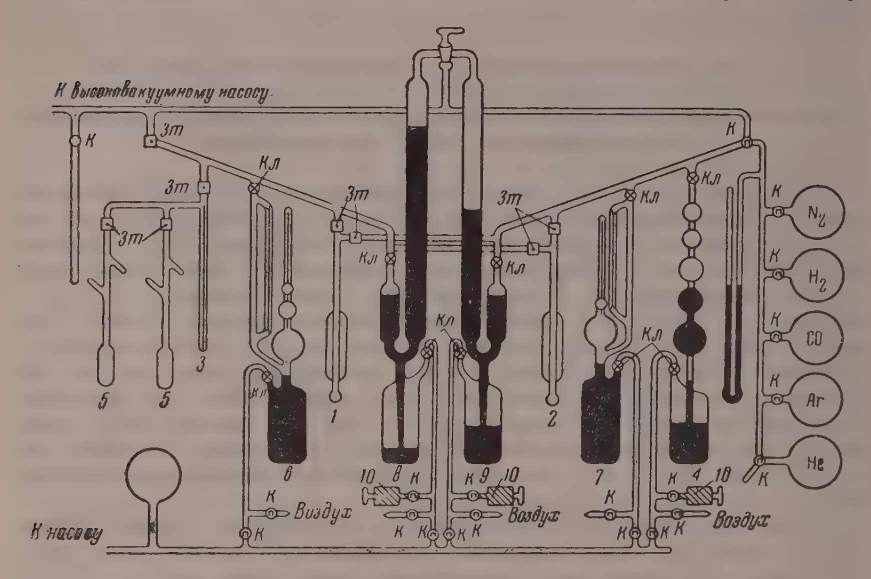
Нами было предпринято комплексное исследование адсорбционных свойств моногидрата окиси алюминия (бемита) и продуктов его обезвоживания по отношению к различным веществам: Ar, N_2, n-C_6H_{14}, C_6H_6 и CH_3OH. В данном сообщении представлены результаты изучения адсорбции аргона, азота при —195° и н.гексана и бензола при 20° на одних и тех же образцах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного препарата была взята гидроокись алюминия, полученная осаждением из 10%-ного раствора $Al(NO_3)_3$ 10%-ным раствором NH_4OH и далее обработанная, как указано в статье [1], в которой приведены важнейшие данные (в том числе и результаты фазового анализа), характеризующие все полученные из него образцы.

Адсорбционное исследование было проведено на оригинальной цельнопаянной вакуумной аппаратуре, состоящей из 3 основных узлов: 1) объемной установки, 2) установки с вакуумной микробюреткой и 3) системы очистки газов. Все установки были смонтированы на одной сварной стойке и обслуживались одним вакуумным постом. Глубину вакуума, создаваемого насосами ВН-461 и ЦВЛ-100, контролировали во вспомогательной части вакуумметром ВИТ-1, работающим с датчиками ЛТ-2 и ЛМ-2, а в рабочей части манометрами Мак-Леода. Сконструированная аппаратура (фиг. 1) позволила, во-первых, изучить как адсорбцию газов объемным методом, так и адсорбцию паров методом вакуумной микробюретки на одном и том же образце катализатора, и во-вторых, производить измерение одновременно на двух образцах. Объемная установка состояла из газовой шариковой бюретки, манометра Мак-Леода, U-образного манометра и ампулы с катализатором. Рабочая часть установки связана с баллонами, содержащими основной запас газов. Объем шариковой бюретки (179,75 *см*^{3}) был прокалиброван ранее ртутью с точностью до 0,03%. Мертвый объем гребенки калибровали гелием: он составлял 24,25 *см*$^3 \pm 0,8\%$ (без шариковой бюретки).

Установка с вакуумной микробюреткой подробно описана в работе [2]. Обе установки были заключены в воздушный термостат, температуру которого поддерживали равной 25° с точностью до 0,2°. Датчиком служил медный безынерционный термометр сопротивления ($R=53{,}00\ \Omega$), включенный в плечо электронного автоматического регулирующего моста ЭМВ-21. Температура микробюретки и ампул с катализатором поддер-



Фиг. 1. Схема адсорбционной аппаратуры:
ампула с катализатором (1, 2), жидкостная микробюретка (3), газовая бюретка (4), сосуды запасом жидкости (5), манометр Мак-Леода (6, 7), U-манометр (8, 9), сильфоны (10), затворы (Зт), клапаны (Кл), кран (К)

живалась с точностью до ±0,02 при помощи ультратермостатов. Положение менисков ртути в U-манометре и органических жидкостей в микробюретке отсчитывали катетометром КМ-6 с точностью до 0,01 *мм*. Точность определения величины адсорбции при навеске 1 *г* методом жидкостной микробюретки составляли для n-C_6H_{14} ~3 γ или 0,3 μ*M*/*г* катализатора. Точность определения величины адсорбции объемным методом теоретически превышена 3 γ при той же навеске, однако введение поправок на термоэффузию, на «холодную» часть «мертвого» пространстза, практически снижали эту точность. Температуру жидкого азота контролировали при помощи газового термометра. Графики зависимости давления насыщенных паров азота и аргона от температуры построены на основе уравнений Борна [3] и Доджа [4].

Последовательность проведения адсорбционных опытов в отношении адсорбатов была принята следующей: азот, аргон, n-C_6H_{14}, C_6H_6, азот (повторно). Каждая изотерма адсорбции получена несколькими сериями опытов. Перед каждой серией и перед применением очередного адсорбата образцы Al_2O_3 эвакуировали при соответствующих температурах до высокого вакуума.

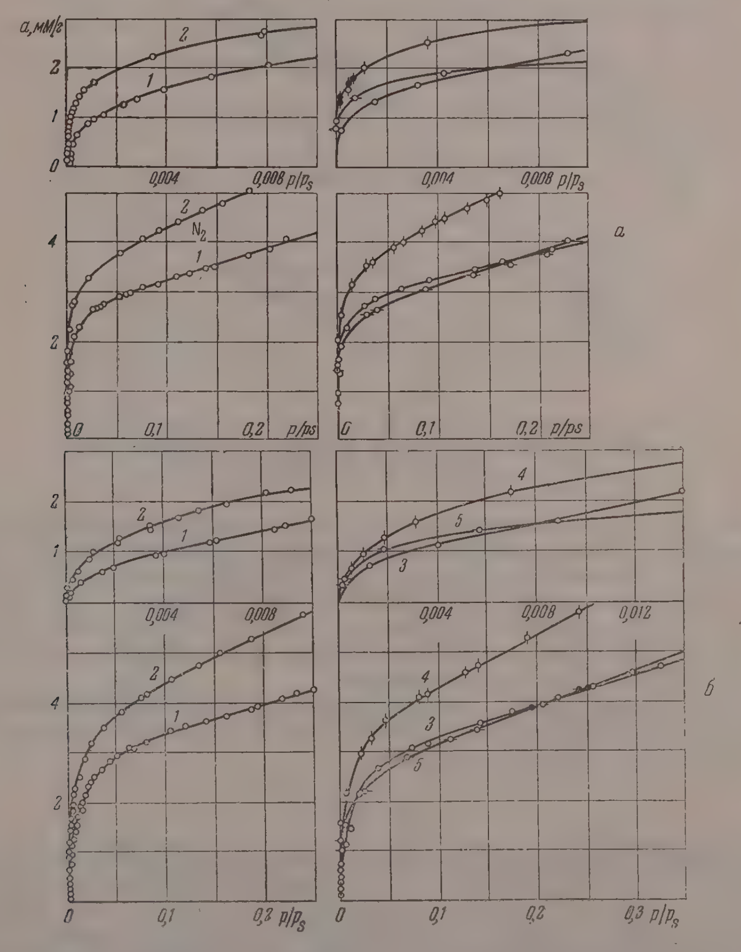
Исходные азот и аргон содержали примеси влаги, кислорода и других газов. Поэтому перед наполнением баллонов газы пропускали через систему очистки, состоявшую из колонки с поглотителем кислорода — силикагелем, пропитанным медью [5], склянки с натронной известью для поглощения углекислого газа, колонок с осушителями (силикагель, окись алюминия и фосфорный ангидрид) и ловушки, охлаждаемой жид-

ким азотом. Поглощение азота, содержащегося в аргоне, осуществляли при температуре 600° в стальной U-образной трубке, наполненной кальцием, активированным магнием [6].

Углеводороды предварительно очищали от влаги, воздуха и посторонних примесей. Бензол и н.гексан очищали перегонкой над металлическим натрием; затем они были обезгажены в вакуумной установке многократными последовательными откачками замороженной жидкости и размораживанием ее без откачки.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

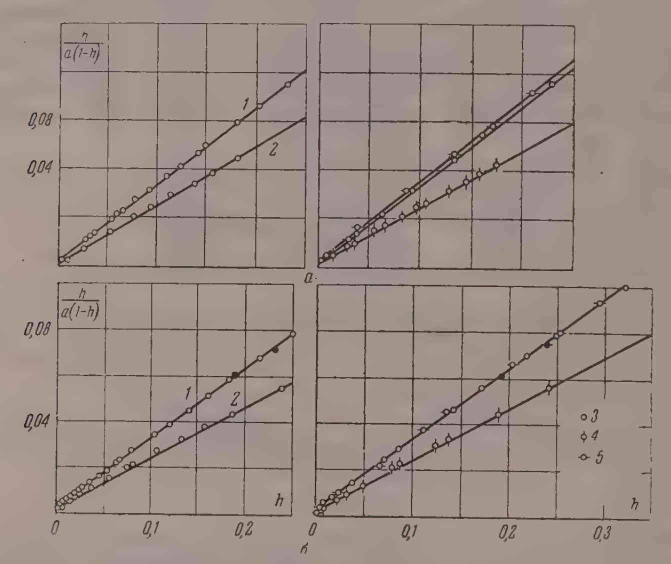
А з о т и а р г о н. Опытные изотермы адсорбции паров азота при —195° представлены на фиг. 2, *а*. Эти изотермы получены в интервале относительных давлений от 0 до $p/p_s=0,3$. Порядок расположения изотерм позволяет качественно выяснить, какие образцы обладают большей поверхностью, поскольку величина адсорбции в этой части изотерм пропорциональна величине удельной поверхности. То же самое можно сказать и в отношении изотерм адсорбции аргона при —195°, представлен-



Фиг. 2. Изотермы адсорбции азота (*а*) и аргона (*б*) при —195° на образцах 1—5

ных на фиг. 2, *б*. На каждом образце алюмогеля было проведено несколько адсорбционных циклов определений с эвакуированием образцов между циклами при температуре и давлении, соответствующих первоначальной обработке. Результаты этой методики показали удовлетворительную сходимость и полную обратимость изотерм. Этим самым показано, что последовательное измерение адсорбции различных веществ на одном и том же образце с промежуточным эвакуированием не вносило заметных искажений результатов.

Поскольку адсорбционные измерения проводились объемным методом и дальнейшая убыль в весе образцов при их термическом эвакуировании не была определена достаточно точно, величины адсорбции для всех адсорбированных веществ отнесены к 1 *г* исходных образцов 1 и 2, которые были эвакуированы на отдельном вакуумном посту.



Фиг. 3. Изотермы адсорбции азота (*а*) и аргона (*б*) при —195° С на образцах 1—5 в координатах уравнения БЭТ (черные точки — десорбция)

Для оценки удельной поверхности испытуемых образцов мы решили использовать только два расчетных метода — наиболее простой метод точки В (ниже обозначается $S_{\text{т.в}}$) и стандартный метод БЭТ ($S_{\text{БЭТ}}$). Методы Гаркинса — Юра и Хюттига, как было показано [7, 8], приводят к большему расхождению в величинах поверхности, чем выбранные нами методы. Как метод точки В, так и метод БЭТ — графические, однако первый является более приближенным.

На фиг. 3 представлены экспериментальные изотермы адсорбции: они удовлетворительно описываются уравнением БЭТ. Удельную поверхность рассчитывали по обычной формуле:

$$S = a_m \cdot N_A \cdot \omega_0, \qquad (1)$$

где a_m — емкость монослоя по данному адсорбату в *мМ/г*; N_A — число Авогадро ($6{,}02 \cdot 10^{23}$ молекул); ω_0 — площадка одной молекулы адсорбируемого вещества в плотном монослое. Многие авторы для молекулы азота принимают $\omega_0 = 16{,}2$ Å^2 при $T = 78$°K, тогда как данные о величине ω_0 для аргона разноречивы. Эммет и Браунауэр [9] считают ее равной 14,4 Å^2, в работе Эммета и Сайнеса [10] принималось, что $\omega_0 =$

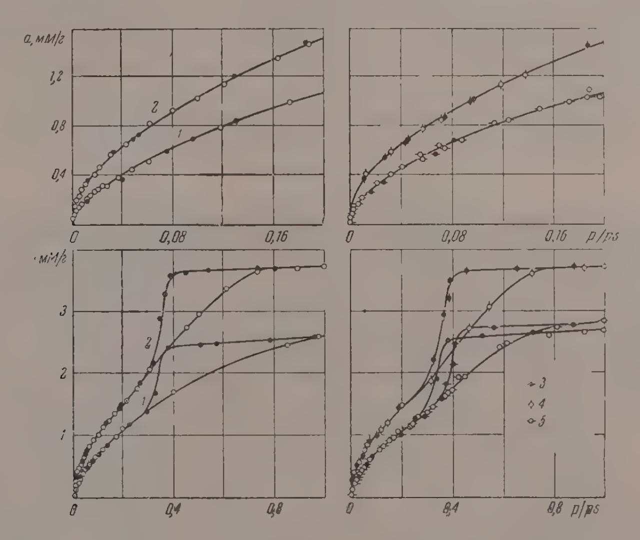
=15,4 Å². Коррин [11], изучая адсорбцию на сажах, принимает величину 16,6 Å². Родин [12] считает ее равной 15,2 Å². Храпова [13] оценила из литературных данных адсорбции аргона на сажах $\omega_0=14,7$ Å². Мы в своих расчетах удельной поверхности, подобно Эммету и Сайнесу [10], приняли для аргона $\omega_0=15,4$ Å². В табл. 1 даны величины a_m, константы уравнения БЭТ, C, $S_{\text{Б}}$ и $S_{\text{т.в}}$.

Таблица 1

Удельная поверхность образцов алюмогелей

Образцы Al_2O_3	Аргон				Азот			
	a_m мМ/г	C	$S_{\text{БЭТ}}$ м²/г	$S_{\text{т.в}}$ м²/г	a_m мМ/г	C	$S_{\text{БЭТ}}$ м²/г	$S_{\text{т.в}}$ м²/г
1	3,34	83	311	300	3,20	104	312	302
2	4,60	60	427	400	4,20	80	425	405
3	3,29	84	306	286	3,11	160	303	300
4	4,68	45	436	400	4,48	80	437	426
5	3,32	83	308	280	3,13	90	305	290

Из табл. 1 видно, что оба адсорбата практически приводят к хорошему совпадению величин S, рассчитанных по уравнению БЭТ. Метод точки В дает отличающиеся не более чем на 10% величины S, т. е. оба метода — метод БЭТ и метод точки В — находятся в удовлетворительном согласии, однако в случае азота значения S, полученные обоими методами, совпадают гораздо ближе. Таким образом, при выборе молекулярных площадок 16,2 и 15,4 Å² для азота и аргона мы практически получили однозначные числовые результаты по удельной поверхности всех пяти образцов.

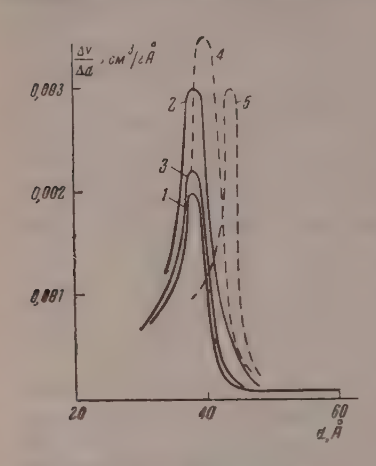


Фиг. 4. Изотермы адсорбции паров n-C_6H_{14} на образцах 1—5 при 20°

Итак, наши измерения помимо результатов, приведенных нами в статье [1], показали, что аргон ($\omega_0=15,4$ Å²) и азот ($\omega_0=16,2$ Å²) как адсорбаты дают адэкватные величины поверхностей.

н.Гексан. На фиг. 4 приведены изотермы адсорбции паров n-C_6H_{14} на изученных образцах. В верхней части фиг. 4 даны начальные участки изотерм. Величины адсорбции отнесены на 1 г исходного образ-

ца (1 или 2). Из фиг. 4 можно заключить, что изотермы для образцов 1, 3 и 5 и образцов 2 и 4 соответственно в начальной области совпадают. Небольшое различие наблюдается в области больших относительных давлений. Эти изотермы указывают на то, что переходы А-1→А-3→А-5 и А-2→А-4, осуществляемые в условиях высокого вакуума и повышенной температуры, практически не сопровождаются изменением величины поверхности и объема пор. Изменение поперечника пор в этих условиях невелико. На фиг. 5 показаны дифференциальные кривые, характеризующие распределение пор по поперечникам. На фиг. 5 легко видеть, что образцы А-1, А-2 и А-3 обладают аффинным распределением пор с равными эффективными размерами преобладающего диаметра пор, равного 38 Å, без поправки на толщину адсорбированной пленки; с учетом поправки $d=48$ Å. Кривая распределения пор определялась при помощи уравнения Кельвина по десорбционной ветви изотерм.



Фиг. 5. Кривые распределения объема пор по их размерам для образцов 1—5

Небольшое увеличение диаметров пор происходит при повышении температуры до 360° ($d=50$ Å с поправкой на толщину слоя) и более заметное — при повышении температуры до 420° ($d=58$ Å). Однако распределение носит для всех образцов однородный характер с резким узким пиком.

Мы нашли, что уравнение БЭТ формально выполняется в интервале p/p_s от 0,05 до 0,35 для всех пяти образцов (за исключением десорбционных точек в области гистерезиса) и оно было использовано для оценки констант a_m и C.

В табл. 2 даны величины a_m, C и ω_0; последняя определялась по уравнению

$$\omega_0 = \frac{s}{a_m N_A}, \tag{2}$$

где s — поверхность образца, рассчитанная по адсорбции паров аргона; N_A — число Авогадро. Значение a_m определялось графически.

Таблица 2

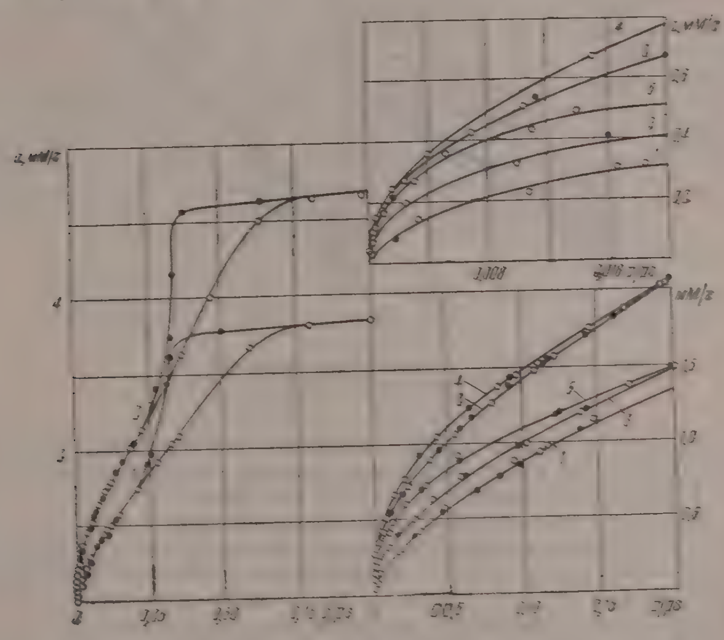
Структурные характеристики образцов по данным адсорбции n-C_6H_{14} и константы уравнения БЭТ

Образцы Al_2O_3	a_m, мМ/г	C	ω, Å²	d, Å без поправки	S', м²/г	V_s, см³/г	$d=\frac{4V}{S}$
1	1,26	10	41	37	160	0,34	44
2	1,67	11	42	38	262	0,48	45
3	1,23	11	41	38	173	0,35	46
4	1,49	15	48	40	234	0,48	44
5	1,04	14	47	44	168	0,36	48

В табл. 2 внесены также значения S' — поверхности полимолекулярной пленки, образованной к началу капиллярной конденсации [11]. Эти величины вычислены по термодинамическому уравнению капиллярной конденсации:

$$S = -\int_{a_1}^{a_s} \frac{A \cdot da}{\sigma}, \tag{3}$$

где A — работа пара по сокращению поверхности пленки; a_1 и a_2 — величины адсорбции, соответствующие началу и концу капиллярной конденсации. Из табл. 2 видно, что значения S' примерно вдвое меньше величин S, что указывает на то, что исследуемые образцы следует отнести к группе среднепористых сорбентов [14]. Вероятно поэтому вычисленные для C_6H_{14} значения ω_0 меньше ожидаемых, особенно для более узкопористых образцов 1, 2 и 3.



Фиг. 6. Изотермы адсорбции паров C_6H_6 на образцах 1—5 при 20°

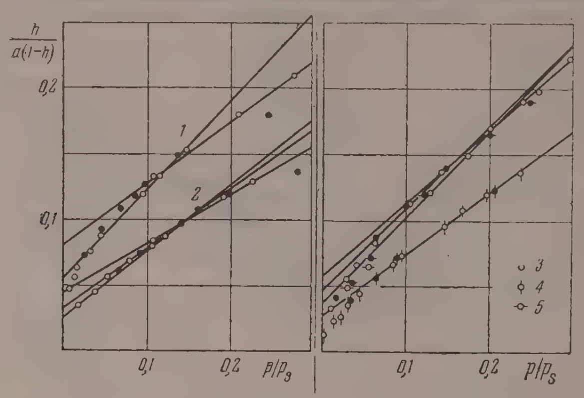
В литературе приведены следующие значения ω_0 для молекул C_6H_{14} — 60.6 Å² при адсорбции на $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\ MoO_3$ [15], 64.? Å² на анатазе [16], 51.5 Å² на саже [17] и 72 Å² на кварце [18]. Наши значения заведомо меньше этих величин, что можно объяснить повышенной адсорбцией н-C_6H_{14} благодаря наличию большого числа средних пор.

В табл. 2 внесены значения общего объема пор V_s, рассчитанные по горизонтальному участку гистерезиса при $p/p_s = 1$, и значения усредненных поперечников пор d, вычисленные по упрощенному выражению для цилиндрической модели поры. Последние величины близки к тем, которые получены по уравнению Кельвина с учетом поправки на толщину адсорбированного слоя.

Бензол. Опытные изотермы адсорбции паров бензола приведены на фиг. 6. В левой части фиг. 6 даны лишь две изотермы для образцов 1 и 2 во всей области относительных давлений. В правой части приведены начальные участки изотерм адсорбции и десорбции на пяти исследуемых образцах. Полные изотермы характеризуются обширным гистерезисом с круто падающей десорбционной ветвью. В начальной области (см. справа, вверху) наблюдается веер изотерм, что отличает адсорбцию бензола от адсорбции н-гексана, для которого порядок изотерм зависит, по-видимому, только от величины удельной поверхности.

Представляло интерес оценить поверхность наших образцов по адсорбции бензола. Как видно из фиг. 7, уравнение БЭТ для образцов, по-

лученных при температурах от 20 до 300° и содержащих большое количество воды в интервале давлений от 0,05 до 0,30, практически выполняется плохо; исключение составляют образцы А-4 и А-5, для которых точки изотермы хорошо укладываются на прямую в интервале давлений от 0,05 до 0,25. Отклонения от уравнения БЭТ для адсорбции C_6H_6



Фиг. 7. Проверка выполнимости уравнений БЭТ для адсорбции C_6H_6

в случае наших образцов можно объяснить, по-видимому, различной степенью влажности наших образцов, которая сильнее влияет на адсорбцию C_6H_6, чем на адсорбцию n-C_6H_{14} (см. ниже).

На фиг. 7 проведены возможные прямые линии, в пределах которых заключены экспериментальные точки. Можно оценить условно предельные значения a_m, допустив справедливость уравнения БЭТ для адсорбции бензола. В табл. 3, кроме a_m, даны также значения V_s, S, d, ω_0, $C_{\text{БЭТ}}$. Из табл. 2 и 3 видно, что величины общих объемов пор и их преимущественных диаметров для образцов 1 и 2, вычисленные из данных адсорбции бензола и гексана, соответственно равны, следовательно для этих адсорбатов обнаруживается равновеликая доступность пор.

Таблица 3

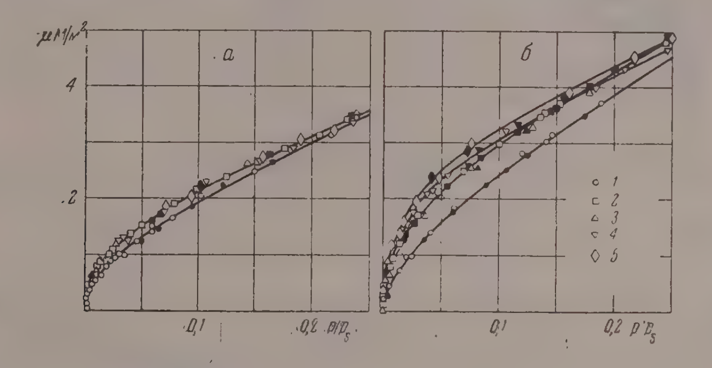
Константы уравнения БЭТ для адсорбции C_6H_6 и данные о структуре образцов

Образцы Al_2O_3	V_s, см³/г	S', м²/г	$d=\frac{4V_s}{S}$	a_m, мМ/г	ω_0, Å²	$C_{\text{БЭТ}}$	d_k Å
1	0,33	250	42	1,83—1,55	29—41	8—15	37
2	0,48	270	45	2,08—2,89	29—41	9—14	38
3	—	—	—	1,67—1,50	30—34	10—14	—
4	—	—	—	2,06	35	16	—
5	—	—	—	1,44	35	19	—

Значения ω_0 для C_6H_6, так же как и в случае n-C_6H_{14}, оказываются меньше ожидаемых, что, по-видимому, также обусловлено особенностями текстуры и химической природы катализатора. При расчете удельной поверхности твердых тел обычно принимают для молекулы C_6H_6 $\omega_0 = 39$—48 Å² в зависимости от химической природы поверхности. Поэтому, если мы попытаемся оценить поверхности наших образцов по адсорбции бензола, приняв $\omega_0 = 42$ Å² (это значение мы использовали в ряде наших работ для расчета поверхности катализаторов на основе окиси алюминия [19,20], мы получим величину поверхности, превышающую

значение, вычисленное по адсорбции азота или аргона. Таким образом, наши результаты указывают на то, что вычисленные методом БЭТ удельные поверхности образцов, полученных в описанных выше условиях, по адсорбции C_6H_6 или n-C_6H_{14} носят до известной степени условный характер и приводят к аномально высоким значениям S, если принимать указанные значения молекулярных площадок C_6H_6 и n-C_6H_{14}. Эта аномалия обусловлена повышенной энергией сорбции в развитой текстуре системы Al_2O_3—H_2O и ее зависимостью от содержания H_2O.

Влияние дегидратации Al_2O_3 на адсорбцию n-C_6H_{14} и C_6H_6. Для того чтобы выяснить влияние изменения химического состояния поверхности на адсорбцию любого газа (или пара), целесообразно прибегнуть к построению «абсолютных» (отнесенных к единице поверхности) изотерм. На фиг. 8 сопоставлены абсолютные изотермы адсорбции n-C_6H_{14} и C_6H_6. Эти изотермы получены из опытных изотерм путем деления величины адсорбции (выраженных в *мМ/г*) на удельную поверхность, рассчитанную по адсорбции паров аргона.



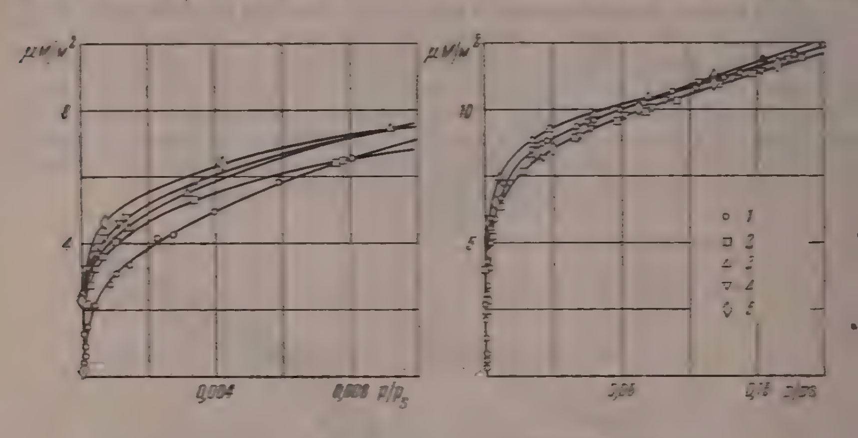
Фиг. 8. Абсолютные изотермы адсорбции паров n-C_6H_{14} (*а*) и C_6H_6 (*б*) на образцах 1—5

Из фиг. 8 видно, что в случае n-C_6H_{14} абсолютные изотермы адсорбции для образцов Al_2O_3 — 2, 3, 4, 5 совпадают, следовательно дегидратация в интервале температур 120—420° или, иными словами, содержание H_2O в Al_2O_3 не влияет на адсорбцию n-C_6H_{14}, в то время как абсолютная изотерма адсорбции n-C_6H_{14} на бемите (образце А-1) идет ниже. Поскольку пористая структура изученных нами образцов практически оставалась неизменной в процессе термической обработки, пониженная адсорбция n-C_6H_{14} на образце А-1 (бемит) по сравнению с адсорбцией на остальных образцах (γ-Al_2O_4) обусловлена, по-видимому, различием природы этих веществ и структуры их кристаллических решеток. Очевидно, более компактная структура γ-Al_2O_3 ответственна за большую дисперсионную энергию адсорбционных сил. Вообще говоря, это должно быть справедливым и для адсорбции C_6H_6 (см. правую часть фиг. 8). Однако повышенная чувствительность адсорбции C_6H_6 к содержанию H_2O в Al_2O_3 вносит существенный вклад в суммарное адсорбционное взаимодействие, причем прогрессирующая дегидратация γ-Al_2O_3 (содержание H_2O в γ-Al_2O_3 уменьшилось до 4%) повышала адсорбцию C_6H_6.

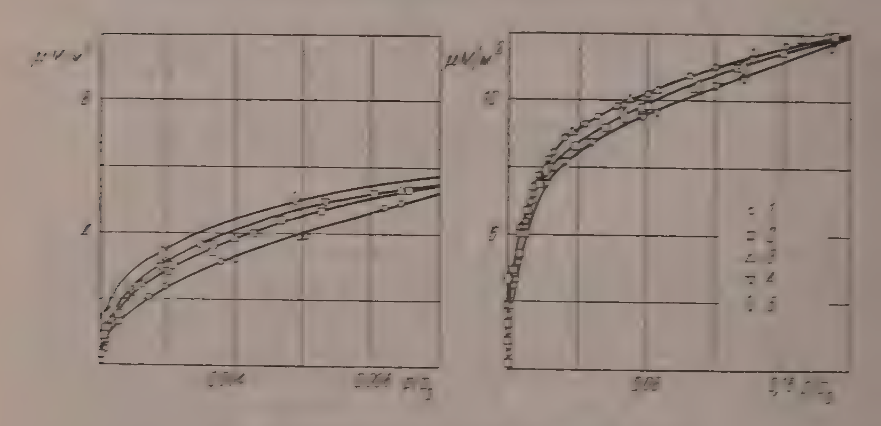
Повышение адсорбции C_6H_6 может быть вызвано появлением узких пор с высоким адсорбционным потенциалом, но этот эффект как для адсорбции C_6H_6, так и для адсорбции n-C_6H_{14} оказывается почти идентичным, вследствие близких потенциалов ионизации (9,8 и 10,43 *eV*), средней поляризуемости ($10{,}32 \cdot 10^{-24}$ и $11{,}78 \cdot 10^{-24}$ *см*³) и средней диамагнитной восприимчивости ($123{,}0 \cdot 10^{-30}$ и $32{,}0 \cdot 10^{-30}$ *см*³) этих молекул.

Увеличение адсорбционного потенциала за счет упорядочения поверхностных слоев γ-Al_2O_3 должно приводить, следовательно, к одинаковому характеру изменения последовательности изотерм.

Остается, как нам представляется, единственная вполне обоснованная возможность объяснения найденной закономерности на основе донорно-акцепторного взаимодействия π-электронов ароматического кольца с гидратированной отрицательно заряженной поверхностью γ-Al_2O_3. В этой связи представляет интерес сопоставить абсолютные изотермы



Фиг. 9. Абсолютные изотермы адсорбции паров азота



Фиг. 10. Абсолютные изотермы адсорбции аргона

адсорбции аргона и азота на этих же образцах. На фиг. 9 и 10 приведены эти изотермы. В левых частях представлены начальные участки изотерм. Из фиг. 9 и 10 следует, что адсорбция аргона и азота на бемите также меньше, чем на γ-Al_2O_3. Тем не менее и для азота и для аргона характерно неизменение абсолютных изотерм и на γ-Al_2O_3. В случае азота влияние на его адсорбцию дегидратации SiO_2 было выявлено в работе [13], причем оказалось, что удаление поверхностных OH групп, происходящее при 300—400°, сопровождается понижением адсорбции азота, так же как и в случае бензола. В случае γ-Al_2O_3 наблюдается рост адсорбции азота при дегидратации в изученном интервале температур, что также может быть объяснено либо образованием поверхностных поляризационных комплексов вследствие адсорбции, либо возникнове-

нем при дегидратации поверхности микрошероховатости, либо удалением воды, блокирующей адсорбционный центр Al_2O_3. В образуемых микротрещинах адсорбционный потенциал повышен и изотермы азота и аргона идут выше, чем изотермы исходных образцов.

Итак, степень дегидратации γ-Al_2O_3 в интервале от 11,6 до 4,0 вес. % H_2O не влияет на адсорбцию n-C_6H_{14}, но заметно повышает адсорбцию C_6H_6, азота и даже аргона в начальной мономолекулярной области (до θ=0,4 для N_2 и Ar). Превышение адсорбции азота над адсорбцией аргона в начальной области объясняется большей энергией адсорбции азота по сравнению с энергией аргона за счет дополнительной энергии взаимодействия квадруполя азота с электрическим полем γ-Al_2O_3. Квадрупольный же момент аргона равен нулю. Качественно об энергии адсорбции азота и аргона можно также судить по константе C уравнения БЭТ приведенной в табл. 1. Для аргона эта константа обычно меньше соответствующих значений для азота.

Адсорбируемость изученных паров на гидроокиси алюминия (бемите) мала вследствие того, что бемит характеризуется более рыхлой решеткой, содержащей (возмущенные близким соседством друг с другом) гидроксильные группы, чем γ-Al_2O_3 с более плотной упаковкой атомов кислорода и алюминия, частично или полностью ионизированных.

ВЫВОДЫ

1. Изучено термическое превращение бемита в γ-окись алюминия адсорбционным методом. Получены подробные структурные характеристики пяти образцов с различным содержанием H_2O.

2. Вычислены абсолютные изотермы адсорбции аргона и азота при −195° и n-C_6H_{14} и C_6H_6 при 20°. Установлено, что бемит адсорбирует хуже, чем γ-Al_2O_3.

3. Изменение концентрации гидроксильных групп в окиси алюминия оказывается влияет на адсорбцию бензола и не влияет на адсорбируемость н.гексана.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
10.VII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Эльтеков, А. М. Рубинштейн и В. М. Акимов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1959, 2044.
2. Б. Н. Дрейнг и Ю. А. Эльтеков. Вакуумная микробюретка для адсорбционных исследований. Серия Передовой научно-технический и производственный опыт, изд. ВИНИТИ, 1958.
3. F. Born, Ann. Phys. 69, 473 (1922).
4. B. Dodge, H. Davies, J. Amer. Chem. Soc. 49, 610 (1927).
5. O. Ruff, E. Foerster, Z. anorgan. Chem. 131, 321 (1923).
6. F. R. Meyer, C. Ronge, Z. angew. Chem. 52, 637 (1939).
7. V. Daneš, Chem. Listy 49, 970 (1955).
8. C. D. L. Schreiner, P. Kemball, Trans. Faraday Soc. 49, 190 (1953).
9. P. H. Emmett, S. Brunauer, J. Amer. Chem. Soc. 69, 1553 (1937).
10. P. H. Emmett, M. Cines, J. Phys. Colloid. Chem. 51, 328 (1947).
11. M. L. Corrin, J. Amer. Chem. Soc. 73, 4061 (1951).
12. M. N. Rhodin, J. Amer. Chem. Soc., 72, 4345 (1950).
13. Е. В. Храпова, Диссертация, МГУ, 1959.
14. А. В. Киселев, Сб. «Методы исследования структуры пористых и высокодисперсных тел», Изд. АН СССР, М., 1953, стр. 86.
15. S. I. Gregg, R. Stock, Trans. Faraday Soc. 53, 1355 (1957).
16. E. H. Loeser, W. D. Harkins, J. Amer. Chem. Soc. 72, 3427 (1950).
17. Н. Н. Авгуль, Г. И. Березин, В. А. Киселев и И. А. Лыгина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, 1021.
18. Ю. А. Эльтеков, Диссертация, МГУ, 1955.
19. А. М. Рубинштейн, Ю. А. Эльтеков и К. И. Словецкая, Ж. физ. химии 33, 310 (1959).
20. А. М. Рубинштейн, Ю. А. Эльтеков и К. И. Словецкая, Докл. АН СССР 122, 86 (1958).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 12

С. Н. ДАНИЛОВ

О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИЙ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ В ГРУППЕ α-ОКСИ- И α-ГАЛОГЕНОКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Доклад на общем собрании отделения химических наук Академии Наук СССР, Москва, 20 апреля 1960 г.

В литературе постоянно и уже давно обсуждаются механизмы химических реакций органических соединений [1]. За последние 30 лет наука обогатилась новыми методами изучения механизмов реакций, предложены общие механизмы для групп реакций на основе электронных представлений. Ранее, особенно в конце прошлого века, механизмы реакций органических веществ было принято рассматривать в свете гипотезы о роли малоустойчивых промежуточных веществ, изомерных исходным или конечным продуктам реакции. Прибегали также часто к гипотезе нестойких молекулярных соединений (комплексов) между исходными веществами и реагентом. При оценке все еще несовершенных сведений о механизмах реакций и неослабляющего интереса к этой проблеме можно вспомнить высказывания о развитии наук величайшего вождя трудящихся и гениального ученого В. И. Ленина, 90-летию со дня рождения которого посвящена наша сессия Академии наук СССР. В своем основополагающем труде «Материализм и эмпириокритицизм», написанном в 1909 г., Владимир Ильич писал: «Следует рассуждать диалектически... разбирать, каким образом из незнания является знание, каким образом неполное, неточное знание становится более полным и более точным» *. Хотя вопрос о механизмах реакций органических соединений находится на низких ступенях развития, будучи очень сложным, можно быть уверенным, что в будущем найдутся надежные способы для более полного выяснения механизмов реакций на основе новейших успехов химии и физики.

Особенный интерес представляют механизмы реакций одновременного окисления-восстановления. Эти реакции весьма разнообразны и характерны для многих органических веществ, особенно для важнейших биохимических процессов. Реакции одновременного окисления-восстановления следует признать примерами ярко выраженного химического сродства у атомов углерода, водорода и других элементов к атомам кислорода. Выделение этих реакций в особую группу получило значительную опору в электронной трактовке явлений окисления-восстановления. В работах Данилова [2] различаются два вида реакций одновременного окисления-восстановления: реакции внутримолекулярного окисления-восстановления и межмолекулярного окисления-восстановления. При реакции внутримолекулярного окисления-восстановления наблюдается перераспределение или концентрирование атомов кислорода и водорода (и радикалов) в разных частях одной и той же молекулы. Реакции межмолекулярного окисления-восстановления протекают с изменением состава, вследствие присоединения щелочи, как при реакциях бензильной перегруппировки Канниццаро, или присоединения и отщепления воды.

---

* В. И. Ленин, Собрание сочинений, Ин-т Маркса — Ленина, 1947, 14, стр. 91.

Фаворский рассмотрел и открыл среди других многих реакций важные реакции одновременного окисления-восстановления (изомеризацию кетоспиртов и др.), которые являются ценнейшим вкладом в химическую науку [3, 4]. Большое значение работ Фаворского необходимо отметить особенно в связи с исполнившейся 3 марта 1960 г. знаменательной датой столетия со дня рождения этого выдающегося химика, оказавшего существенное влияние на развитие некоторых разделов органической химии. Следует подчеркнуть, что за последние 15 лет, прошедших со времени смерти (8 августа 1945 г.) Фаворского, его научные открытия приобрели еще большую известность в науке и более разнообразные приложения.

В докладе рассматриваются условия и пути прохождения реакций внутримолекулярного окисления-восстановления, именно механизмы оксикетонного и кислотного превращения галогено- и оксикарбонильных соединений, в том числе и сахаров.

Механизм оксикетонной перегруппировки оксикарбонильных соединений. Кетонное превращение альдегидов и кетонов [2], родственное оксикетонной изомеризации оксикарбонильных соединений, осуществляется под воздействием кислотного реагента (кислот, кислотногидролизующихся солей ртути, алюминия, цинка) или катализатора в гетерогенных условиях, а также температуры, вследствие подвижности атома водорода альдегидной группы, а также углеводородных остатков, находящихся у прикарбонильного и карбонильного атомов углерода. В случае оксикетонной перегруппировки оксикарбонильных соединений в кислотных и щелочных средах имеет также значение подвижность атомов водорода спиртовой и альдегидной групп, а также углеводородных остатков. В работах Данилова [5] и Венус-Даниловой [6] осуществлены синтезы и изомеризация алифатических и алициклических α-монооксиальдегидов в α-оксикетоны в слабокислотной и с меньшими выходами в щелочной среде (в последней легко идут и другие превращения). Открытая Фаворским с сотрудниками [4] изомеризация α-оксикетонов в простейшем случае (например, метилпропионилкарбинола в этилацетилкарбинол) характеризуется перемещением обоих атомов водорода от спиртовой группы к карбонильной. У α-оксиальдегидов и α-оксикетонов с третичной спиртовой группой наблюдается миграция и углеводородных остатков. У таких α-оксиальдегидов перемещаются атом водорода альдегидной группы к третичной спиртовой группе, а один углеводородный остаток — на освобожденное место. Более сложные перемещения свойственны α-оксиальдегидам с вторичной спиртовой группой. Эти перемещения можно иллюстрировать превращением бензилгликолевого альдегида в фенилацетилкарбинол, а не в метилбензоилкарбинол [7]. Таким образом при оксикетонной перегруппировке α-оксикарбонильных соединений происходит внутримолекулярное окисление-восстановление, иногда явное, но в ряде случаев в менее явной форме, что можно формулировать в терминах электронных представлений об окислительно-восстановительных процессах, как и при изомеризации альдегидов и кетонов в кетоны .

Окислительно-восстановительная перестройка молекулы характеризуется тем, что одна часть молекулы оказывается окисленной, для нее характерно сдвижение электронов на кислород и углерод карбонильной группы. Другая часть молекулы оказывается более восстановленной, в нее перемещается атом водорода альдегидной группы или углеводородный остаток наиболее электроотрицательный (электроноакцепторный, электрофильный) из содержащихся в молекуле. Около карбонила располагается углеводородный остаток, наиболее электроположительный (электронодонорный, нуклеофильный), как-то электронодонорные группы $—CH_3$, $—C_2H_5$, $—CH(CH_3)$, цис-C_6H_{11}. У прикарбонильного углерода оказывается атом водорода, фенил — C_6H_5, именно группы более отрицательные (электроноакцепторные, электрофильные). Это подтверждается известными примерами изомеризации кетонов в кетоны и большинством

примеров альдегидо-кетонной перегруппировки [2]. При изомеризации некоторых альдегидов, из которых может образоваться два кетона, получаются иногда кетоны, способные к дальнейшей изомеризации, содержащие у карбонила электроноакцепторную группу, или смесь двух кетонов, если H_2SO_4 не вызывает их изомеризации. Например: метилдифенилуксусный альдегид в концентрированной серной кислоте образует метилдезоксибензоин [2], способный изомеризоваться при нагревании до 330° с хлористым цинком в метилбензгидрилкетон, где рядом с карбонилом метильная группа.

Ряды радикалов по электроотрицательности и электроположительности или, как ранее выражались, по величине сродствоемкости были выведены Даниловым из электропроводности кислот при рассмотрении хода дегидратации α-гликолей и изомеризации альдегидов в кетоны, что опубликовано в его отчете 1915 г., а в 1926 г. в печати [8]. Как известно [9], эта же идея использования электропроводности кислот для суждения об электронных свойствах углеводородных остатков (их электроотрицательности) нашла отражение и у других авторов (Фальк, Льюис, Лукас). По Льюису и Лукасу, удаление электронов от α-углерода кислоты должно усиливать ионизацию атома водорода карбоксильной группы. При дегидратации α-гликолей, например, циклогексил-гидробензоина, получаются [2] в более мягких условиях преимущественно продукты с менее ярковыраженным внутримолекулярным окислением — восстановлением — циклогексилдифенилуксуксный альдегид и циклогексилдезоксибензоин, в меньшем количестве бензгидрилциклогексилкетон. По мере ожесточения условий (повышение концентрации кислоты) начинает преобладать, а при концентрированной серной кислоте является единственным продуктом именно бензгидрилциклогексилкетон, т. е. около карбонила располагаются радикалы электронодонорные, которые соответствуют менее сильной кислоте. При изомеризации альдегидов полиметиленового ряда ведущую роль играет природа цикла (получаются по опытам Венус-Даниловой [6] кетоны с 5—6-членными циклами).

Превращения α-монооксиальдегидов и монооксикетонов в оксикетоны также текут в направлении расположения непосредственно у карбонила углеводородных остатков CH_3, C_2H_5 и др. Фаворский отмечал, что карбонил стремится в кетонах и оксикетонах алифатического ряда к концу цепи с преимущественным образованием ацетила [2, 4]. Это заключение следует обобщить на ряды радикалов по электрофильности. При изомеризации α-оксикарбонильных соединений примыкает к карбонилу менее электроотрицательная углеводородная группа. К сожалению, до сих пор изучена изомеризация небольшого числа α-оксикетонов и особенно α-оксиальдегидов с разными заместителями. В циклических α-оксиальдегидах проявляются натяжение в циклах и свойство изомеризоваться в оксикетоны, причем спиртовая группа и карбонил оказываются в кольце. В монооксикарбонильных соединениях два реакционных центра различной степени окисленности, устойчивость которых зависит от электронных свойств примыкающих углеводородных остатков и атомов водорода, от сдвига электронного облака в одну часть молекулы — к карбонилу.

Оксикетонное превращение α-оксиальдегидов и α-оксикетонов имеет аналогию с давно открытой эпимеризацией моноз [14] по Лобри-де Брюину и Ван-Экенштейну в присутствии гидроокисей металлов (кальция, бария, свинца). Позже она была осуществлена и в кислотной среде. Реакция эпимеризации альдоз в кетозы и обратно (глюкозы и фруктозы) была разработана [10] впервые с значительно более высокими выходами без примеси маннозы (т. е. без перемещения атома водорода и гидроксила около второго атома углерода) Даниловым, Венус-Даниловой и Шантаровичем при нагревании монозы в сухих пиридине и хинолине. Примечательно, что в водном пиридине идет, кроме обратимого превращения *d*-глюкозы в *d*-фруктозу также образование маннозы, которая обыч-

но получается при эпимеризации d-глюкозы в присутствии гидроокисей металлов. В случае биоз (мальтозы) органические основания уже не вызывают эпимеризации, а лишь аномерные превращения [11]. Превращение α-оксиальдегидной группировки в оксикетонную описано [12] в группе стероидов именно при нагревании в пиридине. В этих же условиях дифенилгликолевый альдегид не образует бензоина [5]. Все это указывает на большую специфичность действия реагентов в группе оксикарбонильных соединений, Лобри-де-Брюин и Ван-Экенштейн предположили, что эпимеризация d-глюкозы происходит через кольчатую форму с этиленоксидным кольцом, до сих пор неописанную для моноз, т. е. через α-спиртоокисное соединение. Тогда же и независимо Фаворский [3] объяснил кислотное превращение монохлоркетонов в кислоты через α-спиртоокиси, а позднее также истолковал изомеризацию α-оксикетонов [4]. Известно, что α-спиртоокиси могут быть получены [13] в виде метоксильных производных (α-метоксиокисей).

Так как схемы промежуточных изомерных соединений записываются в соответствии с теорией строения Бутлерова, то независимо от того, действительно ли они возникают или только предполагаются в реакционной среде, можно, пользуясь ими, предвидеть возможные направления реакции. Спиртоокисные соединения, как промежуточные по Фаворскому, были применены [5] с успехом для предсказания оксикетонного и кислотного превращения α-оксиальдегидов (Данилов). Однако дальнейшие исследования показали недостаточность схемы через промежуточно возникающие α-спиртоокиси для изображения механизма оксикетонного превращения α-аксиальдегидов. Из α-оксиальдегидов с вторичной спиртовой группой были получены изомерные α-оксикетоны также с вторичной (фенилацетилкарбинол из бензилгликолевого альдегида), но не с первичной спиртовой группой, чего следовало ожидать по α-спиртоокисной схеме [7]. Оксикетоны с первичной спиртовой группой не изомеризуются [14] в кетоспирты с вторичной спиртовой группой, более реакционноспособные (инициирование полимеризации, полярограммы). Превращения α-оксиальдегидов с вторичными спиртовыми группами можно представить сложной схемой через эндиол с дальнейшей аллильной перегруппировкой спирта этиленового ряда. Таким приемом можно записать образование метильной группы при изомеризации α-оксиизомасляного, α-оксиэнантового, бензилгликолевого альдегидов. Эпимеризацию моноз иногда представляют через предположительно возникающие промежуточно эндиолы за счет карбонильной группы и рядом стоящей спиртовой группы. Таким же образом были объяснены взаимоотношения между оксикетонами — метилбензоилкарбинолом и фенилацетилкарбинолом Фаворским и Темниковой [15], хотя здесь можно применить и α-спиртоокисную схему. Образование эндиолов может быть осуществлено для некоторых оксикарбонильных соединений, но для оксикетонов и оксиальдегидов с третичными спиртовыми группами эти схемы неприменимы. У α-оксиальдегидов с вторичными спиртовыми группами и α-спиртоокисная и эндиольная схемы не дают указания в ходе превращения в α-оксикетоны. Вовсе нет оснований для принятия в качестве промежуточных соединений при эпимеризации моноз димеров типа ацеталя, до сих пор никем не полученных для моноз [16].

Принято изображать [17] изомеризацию альдегидов и кетонов в кетоны, α-оксиальдегидов и α-оксикетонов в α-оксикетоны по типу пинаколиновой и ретропинаколиновой перегруппировок. Эта схема привлекательна своей общностью и привлечением электронных воззрений для объяснения таких изомеризаций, при которых происходит перестройка углеродного скелета. Однако, в этих схемах природа реагирующей молекулы и реагента как бы обезличивается.

Можно полагать, что в оксикарбонильных соединениях проявляются водородные связи, возникновение которых можно признать за начало окис-

лительно-восстановительного превращения. Сами водородные связи представляют пример одновременного окисления-восстановления. Подвижность атомов водорода и углеводородных остатков обусловлена активирующим действием реагента (кислоты и щелочи) в комплексе, образуемом реагентом с оксикарбонильными соединениями. При перестройке молекул оксикарбонильных соединений явление остается внутримолекулярным, ионы и радикалы не обособляются, в соответствии с высказываниями Лоури [18]. Опыты с мечеными атомами водорода и кислорода, входящими в реагирующую молекулу и в реагент, возможно могут выяснить, участвует ли кислота и основание своими ионами в составе образующихся веществ, обмениваются ли атомы водорода и гидроксила карбонильного соединения с этими ионами. Можно утверждать, что реакционные центры — спиртовая группа или карбонил или обе вместе участвуют в образовании комплекса с реагентом.

Оксикетонная перегруппировка имеет прямое отношение к реакциям замещения галогенатома в галогенкарбонильных соединениях на гидроксил или сложно-эфирную группу. Галогенкарбонильные соединения, имея галогенатом в роли второго реакционного центра, могут превращаться в оксикарбонильные соединения без перестройки молекулы, вследствие прямого замещения галогенатома на гидроксил, или же с изомеризацией, причем образуется изомерное оксикарбонильное соединение.

Повышенная реакционная способность галогенатома по сравнению с гидроксилом подтверждается более легкой изомеризацией при гидролизе галогенкарбонильного соединения, чем непосредственная изомеризация оксикарбонильного соединения. Так, кетоспирт с первичной спиртовой группой не изомеризуется в другой кетоспирт, но из хлоркетона, содержащего хлор в первичной спиртовой группе, именно из 1-хлорбутанон-2 в присутствии гидроокиси свинца или окиси серебра в сильно щелочной среде при комнатной температуре было получено два изомерных кетоспирта — метилацетилкарбинол и пропионилкарбинол [14]. Это указывает, что в некоторых специфических условиях кетоспирты с первичными спиртовыми группами все-таки могут непосредственно изомеризоваться в кетоспирт с вторичными спиртовыми группами. Превращения α-галогенокетонов, отвечающих оксикетонам с вторичными и третичными спиртовыми группами, в изомерные оксикетоны впервые были описаны [4] Фаворским и его сотрудниками.

Кислотное превращение α-окси- и α-галогенокарбонильных соединений. Уже давно известна сахариновая перегруппировка альдоз и кетоз, что является типичной реакцией внутримолекулярного окисления-восстановления. Воспроизведена впервые [19] сахариновая (кислотная) перегруппировка и для α-монооксиальдегидов, алифатических и циклических, содержащих третичную спиртовую группу, в присутствии гидроокисей свинца и меди (Данилов, Венус-Данилова). Так α-оксиизомасляный альдегид изомеризуется в изомасляную кислоту. Для α-монооксикетонов и для α-оксиальдегидов с вторичной спиртовой группой такая реакция до сих пор не обнаружена.

Для механизма образования сахариновых кислот из моноз предложено несколько схем, достаточно сложных и неподтвержденных прямыми опытами, например по Нефу и Избеллу [20]. Предположительно реакция осуществляется через ряд промежуточных стадий, в конечном итоге по типу бензильной перегруппировки. Вероятно, кислотное превращение моноз, в том числе и кетоз, совершается по тому же механизму, как и превращение в кислоты α-оксиальдегидов. Несмотря на большую литературу вопрос о механизме сахариновой перегруппировки остается невыясненным. Перегруппировка в основном сводится к перемещению в α- и β-положения гидроксильных групп и образованию карбоксила. Кислотное превращение α-монооксиальдегидов проходит с наибольшими выходами при специфическом действии гидроокисей свинца и меди в присутствии или отсутствие едкой щелочи. Опыты показали, что в присут-

ствии только едкой щелочи α-оксиизомасляный альдегид превращается по реакции Канниццаро в изобутиленгликоль и в оксиизомасляную кислоту. Достаточно внести в эту среду гидроокись свинца, как реакция направляется с хорошим выходом в сторону образования изомасляной кислоты. Следует отметить, что активно действующая гидроокись свинца, а также и гидроокись меди, легко сочетающиеся с щелочными агентами в плюмбиты и аммиакаты, могут выступать то как щелочные, то как кислотные агенты. Эта особенность указанных гидроокисей вероятно имеет особое значение в окислительно-восстановительном превращении оксиальдегидов в кислоты и в частичном образовании при этом α-оксикетонов.

Можно по разному записать взаимодействие гидроокисей свинца, меди и плюмбита натрия с молекулами α-оксиальдегида: 1) гидроокись рыхло присоединяется к альдегидной группе, не образуя сколько-нибудь устойчивых соединений, причем вытесняется атом водорода, а гидроксил молекулы оксиальдегида перемещается к карбонилу с образованием соли кислоты; 2) гидроокись присоединяется к гидроксилу необязательно с образованием алкоголята, как записывалось нами ранее [19], а эта комплексная группа перемещается к альдегидной, вытесняя атом водорода. Гидроокись металла, образуя неустойчивый комплекс, оказывает существенное влияние на подвижность гидроксила третичной спиртовой группы и водорода альдегидной группы, причем проявляется взаимное влияние углеводородных групп, связанных с прикарбонильными атомами углерода. Не может не сказаться электронная характеристика молекулы в статическом и особенно в ее динамическом состоянии и электронная характеристика гидроокисей металлов [19].

С сахариновой перегруппировкой моноз и α-оксиальдегидов имеет большое сходство кислотное превращение моногалогенкарбонильных соединений, хотя механизмы этих реакций должны отличаться из-за специфических свойств галогенатома. Большую известность, особенно в последние годы, приобрела в связи с ее ролью в химии стероидов перегруппировка Фаворского — кислотное превращение алифатических и алициклических α-галогенокетонов [3]. Первым примером кислотного превращения галогеноальдегидов явилось превращение хлораля в дихлоруксусную кислоту при действии цианистого калия (Валлах). Еще ранее было кратко отмечено (Момене) такое же превращение хлораля в присутствии окиси серебра. Но это указание Валлах и Фаворский [3] признали сомнительным. Они считали обязательным, чтобы реагент присоединялся к карбонилу, что было хорошо известно в отношении цианистого калия.

На ряде примеров Даниловым и Венус-Даниловой [7] было показано, что α-галогеноальдегиды образуют с почти количественными выходами кислоты, именно при воздействии гидроокисей серебра и свинца, тогда как при нагревании с углекислым барием происходит почти исключительно замещение атома галогена на гидроксильную группу. При нагревании с гидроокисью свинца 2-галогеноальдозы превращаются в дезоновые (ортосахариновые) кислоты [21]. В первой работе Данилова [5] по изомеризации α-оксиальдегидов был представлен механизм кислотного превращения α-окси- и α-галогеноальдегидов через α-спиртоокиси по Фаворскому. Было указано, что образование энантовой кислоты из бромэнантового альдегида, наблюденное Кирманном [22] ,следует понимать не как результат равновесия между α-бромальдегидами и бромангидридами кислот, как считал этот автор в своей тогда только что появившейся статье. Правильнее, что при этом происходит превращение, аналогичное кислотному превращению галогенокетонов по реакции Фаворского. Впоследствии Киррманн объяснил это превращение через кетен.

Механизм реакций Фаворского кислотного превращения α-галогенокетонов широко обсуждается в литературе. Для механизмов реакций кислотного превращения α-галогенокарбонильных соединений среди многих схем наиболее широко обсуждаются схемы: 1) через α-спирто-

окиси, которые могут существовать в щелочной среде; 2) через кетены, образование которых в рассматриваемых нами условиях не доказано. Через α-спиртоокиси можно представить превращение большинства α-оксикетонов и α-оксиальдегидов, но не все случаи таких реакций укладываются в α-спиртоокисную схему. Например, при кислотном превращении 1-хлор-1-фенилпропанона-2 образуется гидрокоричная кислота, а α-спиртоокисная схема предсказывает возникновение метилфенилуксусной кислоты. Через кетены можно представить превращение в кислоты α-галогеноальдегидов, но для кислотного превращения α-галогенокетонов эта схема или вовсе неприложима (для третичных и первичных α-галогенокетонов) или мыслима с большими усложнениями (для вторичных галогенокетонов). Например, образование масляной кислоты из 1 хлор/бутанон-2 и гидрокоричной из 1-хлор-3-фенилпропанона-2 нельзя объяснять через промежуточное образование кетена. Из предложенных в последнее время механизмов для кислотного превращения α-галогенокетонов интересна электронная трактовка реакции Фаворского, называемая бензильной схемой, причем отмечается роль щелочи [23]. Перегруппировка α-галогенокарбонильных соединений проходит, видимо, в момент отщепления галогеноатома реагентом в комплексе, образованном карбонильным соединением и реагентом путем присоединения гидроокиси металла к карбонилу с перемещением атома водорода или радикала к прикарбонильному атому углерода. В литературе по взаимодействию α-галогенокетонов с щелочными агентами есть высказывания [24], что оно начинается с углеродного атома карбонильной группы и обусловлено сопряжением π-связей с возникающей C—OH связью и нарушающейся C—Gal-связью. Полагают, что уходящий галогеноатом и вступающий заместитель связаны одновременно с двумя углеродными атомами, как с тем, при котором находился галогенатом, так и с углеродом карбонильной группы. Вопрос о промежуточных комплексах еще ждет подробного изучения.

Некоторое новое освещение реакций сахариновой перегруппировки и кислотного превращения α-галогенокарбонильных соединений дает недавняя работа Данилова, Аникеевой и Лопатенок [25]. Из нее следует, что в галогенокарбонильных соединениях главное направление реакции обусловливается местоположением галогенатома и что в α-оксикарбонильных соединениях, кроме первого реакционного центра — карбонильной группы вторым реакционным центром служат гидроксилы в α- и особенно в β-положениях. При действии гидроокиси свинца на α-хлор замещенный глицериновый альдегид (2-хлор-3-оксипропаналь) образуется β-оксипропионовая кислота, легко превращающаяся в акриловую кислоту. Из глицеринового альдегида в тех же условиях была получена молочная (α-оксипропионовая) кислота. Так как в щелочной среде возможно существование α- и β-спиртоокисей в случае галогено- и полиоксикарбонильных соединений, то превращение 2-хлор-3-оксипропаналя записано через α-спиртоокись, а превращение глицеринового альдегида при воздействии гидроокиси свинца в молочную кислоту — через β-спиртоокись. Полагая, что в монозах карбонильная группа оказывает сильное индукционное влияние на α- и β-спиртовые группы, был представлен механизм образования из моноз сахариновых кислот в зависимости от строения их через α- и β-спиртоокиси, что является более наглядными и более вероятными схемами, чем обычно принимаемые по Нефу и Избеллу [20]. Можно думать, что в зависимости от влияния карбонильной группы и стереохимии спиртовых групп в монозах степень подвижности гидроксильных групп, способность спиртовых групп моноз к дегидрированию и окислению фелинговой жидкостью и пр. должны быть различными. Вероятно индукционное влияние карбонильной группы или кольчатой (пиранозной, фуранозной) группировки способствует большей подвижности гидроксилов вторичных спиртовых группу моноз, чем у α-монооксиальдегидов с вторичными спиртовыми

группами, неспособных к сахариновой перегруппировке в отличие от соответствующих им α-галогеноальдегидов.

Следует отметить специфическое действие гидроокисей свинца, серебра и меди при кислотном превращении окси- и галогенокарбонильных соединений, что вероятно связано с способностью их к комплексообразованию и присущими им одновременно, особенно в присутствии щелочи, основным и кислотным свойствам; вызвано электронными оболочками и ядрами их атомов. Кислотное превращение α-галогено- и α-оксикарбонильных соединений проходит в условиях псевдогомогенного катализа в соответствии с взглядами Семенова и его сотрудников [26]. Ими было указано на то, что механизмы реакций, протекающих гетерогенно в полимолекулярной адсорбционной пленке, аналогичен механизму гомогенных каталитических реакций. Безусловно подтверждается изомеризацией альдегидов в кетоны в присутствии ртутных и других солей и ролью гидроокисей металлов в превращениях галогено- и оксикарбонильных соединений, что каталитическая активность солей и гидроокисей металлов связана с комплексообразованием. Кобозев [27] также подчеркивает, хотя на основе других теоретических соображений и экспериментов, роль комплексов, при условии большой неустойчивости этих комплексов, вводя понятие об аггравации. Кислотно-щелочно-солевой катализ играет существенную роль в реакциях одновременного окисления-восстановления [28].

Для выяснения механизмов реакций органических соединений нужна большая целеустремленная работа химиков-органиков и физико-химиков с широким привлечением кинетических исследований и новейших методов физики, что явится задачей будущих исследований.

ВЫВОДЫ

1. При изомеризации карбонильных и оксикарбонильных соединений, относящейся к реакциям внутримолекулярного окисления-востановления, около карбонила располагается углеводородная наиболее электроположительная группа, а у прикарбонильного углерода — наиболее электроотрицательная группа.

2. Объяснение механизмов реакций в свете гипотезы о роли нестойких промежуточных продуктов встречается с противоречиями. Главное значение имеет подвижность атомов водорода и углеводородных групп под влиянием соседних групп и реагента; перегруппировка совершается внутримолекулярно.

3. Обнаружено специфическое действие гидроокисей свинца и меди при кислотном превращении α-окиси- и α-галогеноальдегидов и моноз, и ртутных солей при альдегидокетонной перегруппировке.

4. Кислотное превращение глицеринового альдегида в присутствии гидроокиси свинца в молочную кислоту можно представить через β-спиртоокись, а превращение 2-хлор-3-оксипропаналя в β-оксипропионовую кислоту — через α-спиртоокись. Сахариновая перегруппировка моноз осуществляется вследствие подвижности гидроксильных групп через α- и β-спиртоокиси.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступило
29.IX.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Данилов, Вестник ЛГУ, химия, № 12, 93 (1952).
2. С. Н. Данилов, Молекулярные перегруппировки и внутримолекулярное окисление-восстановление, Ремсос, кн. 4, 1956, стр. 159—319, Сб. Вопросы теории строения органических соединений, ЛГУ., 1960, стр. 40.
3. А. Е. Фаворский. Исследования изомерных превращений в рядах карбонильных соединений, охлоренных спиртов и галоидозамещенных окисей. Докт. диссертация, СПБ, 1895.
4. А. Е. Фаворский, Ж. русск. хим. о-ва **60**, 369 (1928).
5. С. Н. Данилов, Ж. русск. хим. о-ва, **59**, 1108 (1927).
6. Э. Д. Венус-Данилова. Ж. общ. химии **6**, 1784 (1936).
7. С. Н. Данилов и Э. Д. Венус-Данилова, Ж. русск. хим. о-ва **62**, 1697 (1930); **61**, 1661 (1929).
8. С. Н. Данилов. Отчет ЛГУ, 1915; Ж. русск. хим. о-ва **58**, 149 (1926).
9. А. Ремик, Электр. представления в органической химии, 1950, стр. 35, 44, 469.
10. С. Н. Данилов, Э. Д. Венус-Данилова и П. С. Шантарович, Ж. русск. хим. о-ва **62**, 1377 (1930).
11. С. Н. Данилов и П. Т. Пастухов, Ж. общ. химии **6**, 924 (1496).
12. T. Reichstein, J. von Euw, Helv. chim. Acta, **23**, 1258 (1940); **23**, 1258 (1940).
13. Т. И. Темникова и Е. Н. Кропачева, Ж. общ. химии **22**, 1150 (1952).
14. С. Н. Данилов и П. С. Тихомирова-Сидорова, Ж. общ. химии **18**, 1956 (1948); **24**, 455, 458 (1954).
15. А. Е. Фаворский и Т. И. Темникова, Ж. общ. химии **4**, 745 (1934).
16. H. Fredenhagen, K. Bonhoeffer, Z. phys. Chem. A. **181**, 392 (1938).
17. С. Ингольд, Структура и механизм химических реакций, ИЛ., 1959, стр. 389.
18. T. Lowry, J. Chem. Soc. **1927** 2554
19. С. Н. Данилов и Э. Д. Венус-Данилова, Ж. общ. химии **3**, 559 (1933).
20. J. Sowden, Adv. Carboh. Chem. **12**, 35 (1957).
21. С. Н. Данилов и А. М. Гахокидзе, Ж. общ. химии **6**, 708 (1936).
22. A. Kirrmann, Compt. rend **184**, 1463 (1927); Ann. chimie (10), **11**, 223 (1929).
23. B. Tchoubar, Bull. Soc. chim. France **10**, 1363 (1955).
24. R. Bartlett, E. Trachtenberg, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 5808 (1958).
25. С. Н. Данилов, А. Н. Аникеева и А. А. Лопатёнок, Ж. общ. химии, **30**, 717 (1960).
26. В. И. Гольданский, Н. Н. Семенов и Н. М. Чирков, Докл. АН СССР **52**. 783 (1946).
27. Н. И Кобозев., Ж. физ. химии **21**, 65 (1947).
28. С. Н. Данилов, Проблемы кинетики и катализа, Изд. АН СССР, **6**, 309 (1949).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 12

А. Е. АРБУЗОВ, В. М. ЗОРОАСТРОВА и Т. Н. МЯСОЕДОВА

О СМЕШАННЫХ ЭФИРАХ ФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТЫ С ЭТИЛОВЫМ ЭФИРОМ *d*-ВИННОЙ КИСЛОТЫ

При действии этилового эфира *d*-винной кислоты на хлорангидриды Меншуткина в присутствии оснований нами получены смешанные эфиры фосфористой кислоты: метиловый, этиловый, н.пропиловый, н.бутиловый и аллиловый (табл. 1). Изучены некоторые их свойства [1, 2].

Таблица 1

Формула	Т. кип. °С p (*мм* рт. ст.)	d_0^{20}	n_D^{20}	*MR*		$[\alpha]_D^{20}$ без растворителя	$[\alpha]_D^{20}$ в растворе бензола*
				найдено	вычислено		
$COOC_2H_5$ | CHO | >$P-OCH_3$ CHO | $COOC_2H_5$	129—130 (2,5)	1,2439	1,4525	57,74	57,93	—96,47°	—80,88°
$COOC_2H_5$ | CHO | >$P-OC_2H_5$ CHO | $COOC_2H_5$	132—133 (2)	1,2036	1,4500	62,70	62,55	—95,85°	—77,93°
$COOC_2H_5$ | CHO | >$P-OC_3H_7$-*n* CHO | $COOC_2H_5$	137—138 (3,5)	1,1745	1,4505	67,36	67,27	—93,65°	—75,9°
$COOC_2H_5$ | CHO | >$P-OC_4H_9$-*n* CHO | $COOC_2H_5$	143,5—144 (1—1,5)	1,1511	1,4500	71,94	71,88	—89,18°	—73,05°
$COOC_2H_5$ | CHO | >$P-OC_3H_5$ CHO | $COOC_2H_5$	136—137 (1,5)	1,2003	1,4600	66,66	66,70	—91,72°	—74,8°

* Для определения вращения были взяты ~20%-ные растворы.

Все полученные соединения оптически активны и имеют левое вращение; по внешнему виду представляют собой густые бесцветные жидкости со слабым специфическим запахом. Как соединения с трехвалентным атомом фосфора смешанные эфиры фосфористой кислоты с этиловым эфиром *d*-винной кислоты реагируют с одногалоидными солями меди с саморазогреванием, образуя при этом густые некристаллизующиеся сиропы. Подобно изученным ранее эфирам фосфористой кислоты синтезированные нами соединения присоединяют серу с образованием соответствующих эфиров тиофосфорной кислоты.

Нами получены следующие циклические эфиры тиофосфорной кислоты (табл. 2).

Таблица 2

Формула	Т. кип. °C *p* (*мм* рт. ст.)	d_0^{20}	n_D^{20}	*MR* найдено	*MR* вычислено	$[\alpha]_D^{20}$*
$COOC_2H_5$ CHO \\ P (=S) OCH_3 CHO / $COOC_2H_5$	163—164 (4—4,5)	1,3048	1,4695	63,51	64,35	—56,6°
$COOC_2H_5$ CHO \\ P (=S) OC_2H_5 CHO / $COOC_2H_5$	159—160 (3,5)	1,2603	1,4680	68,82	68,97	—37, 1°
$COOC_2H_5$ CHO \\ P (=S) OC_3H_7-*n* CHO / $COOC_2H_5$	158—160 (1,5—2)	1,2282	1,4685	73,83	73,58	—38,43°
$COOC_2H_5$ CHO \\ P (=S) OC_4H_9-*n* CHO / $COOC_2H_5$	177—178 (3,5)	1,2060	1,4690	78,56	78,19	—36,74°
$COOC_2H_5$ CHO \\ P (=S) OC_3H_5 CHO / $COOC_2H_5$	170—172 (2)	1,2670	1,4723	71,69	73,11	—38,7°

* Вращение определялось без растворителя в кювете 5 *см* длиной, 2,5 *мм* диаметром.

Полученные циклические эфиры фосфористой кислоты с галоидными алкилами и ацилами реагируют сложно. Так, при взаимодействии этилового эфира с йодистым этилом (нагревание при 150° в течение 7 час.) удалось выделить и идентифицировать этиловый эфир фумаровой кислоты. При взаимодействии метилового эфира с йодистым метилом при 80—

85° был также выделен в небольшом количестве этиловый эфир фумаровой кислоты и, кроме того, небольшое количество продукта изомеризации взятого в реакцию смешанного метилового эфира фосфористой кислоты (продукт нечистый). Основная часть продуктов реакции циклических этилового и метилового эфиров фосфористой кислоты с галоидными алкилами не перегонялась без разложения и представляла собой густую заполимеризовавшуюся массу, окрашенную в темно-желтый или коричневый цвет. Во всех других случаях индивидуальных веществ выделить не удалось.

В реакциях с трифенилбромметаном эфиры образуют кристаллические продукты, содержащие галоид. В чистом виде выделено два продукта: продукт реакции смешанного циклического этилового эфира фосфористой кислоты с $(C_6H_5)_3CBr$, т. пл. 162—163°, и продукт реакции н.пропилового эфира фосфористой кислоты с $(C_6H_5)_3CBr$, т. пл. 145,5—147°. При омылении последнего соляной кислотой (1 : 1) выделена трифенилметилфосфиновая кислота.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез метилового эфира

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CHO\diagdown \\ \quad\quad\quad P-OCH_3 \\ CHO\diagup \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

. Исходный этиловый эфир *d*-винной кислоты был получен этерификацией *d*-винной кислоты ($[\alpha]_D$ 20%-ного водного раствора *d*-винной кислоты + 12,4°); его константы: т. кип. 126—127° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4445; $[\alpha]_D$ — 9,56. Литературные данные: т. кип. 137° (5 *мм*); 148° (9 *мм*); n_D^{20} 1,4445; $[\alpha]_D$ + 9,30°.

К смеси 86,5 *г* этилового эфира *d*-винной кислоты, 83,67 *г* триэтиламина и 550 *мл* абсолютного эфира по каплям в течение 1 часа прибавлялось 55 *г* метилового хлорангидрида Меншуткина, наполовину разбавленного абсолютным эфиром. По окончании реакции отфильтровывался солянокислый триэтиламин и промывался несколько раз эфиром. Фильтрат подвергался фракционированной перегонке. В результате трехкратной перегонки в вакууме получена бесцветная маслянистая жидкость с неприятным запахом с т. кип. 129—130° (2,5 *мм*) в количестве 60,2 *г*, или 54,7% от теорет.: d_0^{20} 1,2439; n_D^{20} 1,4525; найдено *MR* 57,74, вычислено *MR* 57,93; $[\alpha]_D^{20}$ — 96,47. Найдено: P 11,73; 11,77%. $C_9H_{15}O_7P$. Вычислено: P 11,64%.

Синтез этилового эфира

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CHO\diagdown \\ \quad\quad\quad P-OC_2H_5 \\ CHO\diagup \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

. К раствору 41,8 *г* этилового эфира *d*-винной кислоты и 31,6 *г* сухого пиридина в 200 *мл* абсолютного эфира при охлаждении снегом с солью по каплям прибавлялся этиловый хлорангидрид Меншуткина 29,1 *г* (1 *М* на 1 *М* эфира *d*-винной кислоты). Выпавший осадок солянокислого пиридина отфильтровывался, а фильтрат перегонялся в вакууме. После трехкратной перегонки из колбы Арбузова получено 37,5 *г* (~ 85% от теорет.) бесцветной жидкости, более подвижной, чем предыдущий эфир, т. кип. 132—133° (2 *мм*); d_0^{20} 1,2036; n_D^{20} 1,4500; найдено *MR* 62,70; вычислено *MR* 62,55; $[\alpha]_D^{20}$ — 95,85. Вещество реагирует с CuJ с повышением температуры, образуя густой сироп. Найдено: P 11,28%. $C_{10}H_{17}O_7P$. Вычислено: P 11,06%.

Синтез н.пропилового эфира $\begin{array}{l}COOC_2H_5\\ |\\ CHO\diagdown\\ |\quad\quad >P-OC_3H_7\text{-}n.\\ CHO\diagup\\ |\\ COOC_2H_5\end{array}$ В охлажденную снегом с солью смесь 102 *г* этилового эфира *d*-винной кислоты, 77,1 *г* сухого пиридина и 300 *мл* абсолютного эфира прибавлялось по каплям 78,1 *г* хлорангидрида н.пропилфосфористой кислоты в течение 1,5 час. После внесения всего хлорангидрида реакционная смесь перемешивалась 0,5 часа. Хлоргидрат пиридина отфильтровывался, а фильтрат дважды разгонялся в вакууме из колбы Арбузова. Получено 102,3 *г* (71,3% от теорет.) бесцветной маслянистой жидкости с т. кип. 137—138° (3,5 *мм*); d_0^{20} 1,1745; n_D^{20} 1,4505; найдено *MR* 67,36; вычислено *MR* 67,27; $[\alpha]_D^{20}$ — 93,65° Взаимодействует с CuJ с образованием густого сиропа. Найдено P 10,66; 10,69%. $C_{11}H_{19}O_7P$. Вычислено; P 10,53%. Молекулярный вес, определенный методом криоскопии в бензоле, 291,4; вычисленный — 294,15.

Синтез н.бутилового эфира $\begin{array}{l}COOC_2H_5\\ |\\ CHO\diagdown\\ |\quad\quad >P-OC_4H_9\text{-}n.\\ CHO\diagup\\ |\\ COOC_2H_5\end{array}$ К раствору 33 *г* этилового эфира *d*-винной кислоты и 31,9 *г* триэтиламина в 200 *мл* абсолютного эфира при охлаждении снегом с солью прибавлялось 26,8 *г* хлорангидрида н. бутилфосфористой кислоты. После обычной обработки продуктов реакции было получено 31 *г* густой бесцветной жидкости со слабым запахом бутилового спирта (63,7% от теорет.) с т. кип. 143,5—144° (1,5—1 *мм*); d_0^{20} 1,1511; n_D^{20} 1,4500; найдено *MR* 71,94; вычислено *MR* 71,88; $[\alpha]_D^{20}$ — 89,18°. Реагирует с одногалоидными солями меди. Найдено: P 9,92%. $C_{12}H_{21}O_7P$. Вычислено: P 10,05%.

Синтез аллилового эфира $\begin{array}{l}COOC_2H_5\\ |\\ CHO\diagdown\\ |\quad\quad >P-OC_3H_5.\\ CHO\diagup\\ |\\ COOC_2H_5\end{array}$ Смешанный аллиловый эфир был получен аналогично предыдущим эфирам фосфористой кислоты. В реакцию взято: 50,9 *г* этилового эфира *d*-винной кислоты, 38,7 *г* хлорангидрида аллилфосфористой кислоты и 49,2 *г* триэтиламина. Получено 37,2 *г* (51,8% от теорет.) продукта с т. кип. 136—137° (1,5 *мм*); d_0^{20} 1,2003; n_D^{20} 1,4600; найдено *MR* 66,66; вычислено *MR* 66,70; $[\alpha]_D^{20}$ — 91,72°. По внешнему виду полученный эфир напоминает вышеописанные; обладает своеобразным запахом аллильных соединений. Найдено: P 10,60; 10,57%. $C_{11}H_{17}O_7P$. Вычислено: P 10,5%.

Опыты по изомеризации эфиров $\begin{array}{l}COOC_2H_5\\ |\\ CHO\diagdown\\ |\quad\quad >P-OR\\ CHO\diagup\\ |\\ COOC_2H_5\end{array}$

Действие бромистого этила на $\begin{array}{l}COOC_2H_5\\ |\\ CHO\diagdown\\ |\quad\quad >P-OC_2H_5\\ CHO\diagup\\ |\\ COOC_2H_5\end{array}$ **при 100°.** 15,4 *г* этилового

эфира и 6 *г* бромистого этила (1 *М* на 1 *М*) нагревались в запаянной трубке при 100° в течение 10 час. Объем смеси после нагревания не изменился. От смеси отогнано 3,5 *г* бромистого этила (т. кип. 38—41°). Остаток бромистого этила был удален в вакууме. Вес оставшейся массы ~ 16 *г*. Перегонка в вакууме дала: фракция I, т. кип. 110—126° (3 *мм*); 0,5 *г*; n_D^{20} 1,4430; фракция II, т. кип. 126—129° (3 *мм*); 12 *г*; n_D^{20} 1,4502. Таким образом, в этих условиях реакция не прошла.

Действие йодистого этила на $\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ CHO \\ | \\ CHO \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix}\!\!>P-OC_2H_5$ **при 100 и 150°.** 16 *г* этилового эфира фосфористой кислоты и 12 *г* йодистого этила нагревались при 100° в запаянной трубке 10 час. Изменения объема смеси не наблюдалось. Содержимое трубки оставалось бесцветным. Реакция считалась незаконченной.

Эти же количества реагентов нагревались при 150° в течение 7 час. После нагревания смесь была слегка окрашена в цвет йода; объем ее немного увеличился. При нагревании на водяной бане было отогнано 4 *г* C_2H_5J, в небольшом вакууме удалено еще 4,5 *г* C_2H_5J.

Остаток перегонялся в вакууме 4—5 *мм*. Получены две фракции: фракция I, т. кип. 84—85° (4,5—5 *мм*); n_D^{20} 1,4393; фракция II, т. кип. 85° (4,5—5 *мм*); n_D^{20} 1,4385, всего 5,52. При дальнейшем нагревании колбы произошло сильное разложение, давление упало до 12 *мм*. В колбе осталась очень густая прозрачная темно-желтая жидкость. Вторичная перегонка фракции I и II дала: фракцию I, т. кип. 63,5—65,5° (2,5 *мм*); 0,5 *г*; n_D^{20} 1,4380 и фракцию II, т. кип. 65,5—66,5° (2,5 *мм*) 4,6 *г*; n_D^{20} 1,4390; d_0^{20} 1,0523.

Бесцветная подвижная жидкость с приятным слабым запахом; фосфора не содержит. Найдено: C 55,52; 55,46; H 7,13; 7,11%. $C_8H_{12}O_4$. Вычислено: C 55,78; H 7,02%. Молекулярный вес, определенный криоскопически в растворе бензола, 163,6.

Таким образом, в результате реакции получен эфир фумаровой кислоты. Литературные данные для эфира фумаровой кислоты: т. кип. 98—99° (14 *мм*); n_D^{20} 1,4410; d_0^{20} 1,0535; мол. вес 172,06.

Омыление продукта с т. кип. 65,5—66,5° (2,5 *мм*). 0,5 *г* вещества и 10 *мл* HCl (1:1) нагревались с обратным холодильником в течение 2 час. Выпавший осадок был отфильтрован и перекристаллизован из горячей воды (с активированным углем). Получены призмы 0,4 *г*; температура плавления в запаянном капилляре ~ 240°; в металлическом блоке кристаллы плавились ~ 260—270°. Литературные данные для фумаровой кислоты — т. пл. ~ 286° в запаянном капилляре.

Получение метилового эфира фумаровой кислоты. 0,4 *г* вещества, полученного при омылении эфира, растворялись в 10 *мл* абсолютного метилового спирта. В раствор был пропущен до насыщения сухой хлороводород. Содержимое пробирки вскоре затвердело. Отфильтровано 0,2 *г* кристаллов с т. пл. 105—107° (из метилового спирта). Литературные данные для метилового эфира фумаровой кислоты — т. пл. 105—107°.

Получение диамида фумаровой кислоты. 1 *г* продукта с т. пл. 65,5—66,5° (2,5 *мм*) и 7 *мм* концентриводного раствора аммиака оставлялись в колбочке при обыкновенной температуре в течение ночи. Выпавший осадок отфильтрован и перекристаллизован из горячей воды. Получено 0,67 *г* вещества с т. пл. ~ 270° (с разложением). Литературные данные для диамида фумаровой кислоты — т. пл. 265÷270°.

Действие йодистого метила на $\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CHO \diagdown \\ | \qquad\quad > P-OCH_3 \\ CHO \diagup \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$ при 80—85°. 22 *г* метилового эфира и 11,7 *г* йодистого метила нагревались в запаянной трубке при 80—85° в течение 10 час. до наступления слабо-желтого окрашивания смеси. Объем смеси несколько уменьшился. При разгонке продуктов реакции выделено 3,75 *г* этилового эфира фумаровой кислоты, т. кип. 75—76° (7 *мм*); d_0^{20} 1,0521; n_D^{20} 1,4392 и 4,1 *г* продукта, т. кип. 164—166° (2—2,5 *мм*); d_0^{20} 1,2985; n_D^{20} 1,4495; найдено *MR* 55,02; вычислено *MR* 55,73. Найдено P 12,00; 12,10%. $C_9H_5O_7P$. Вычислено: P 11,64%.

По данным анализа высококипящее вещество представляет собой, вероятно, нечистый продукт изомеризации смешанного метилового эфира фосфористой кислоты с этиловым эфиром *d*-винной кислоты. В колбе оставался большой остаток густой не перегонявшейся темной массы.

Присоединение серы к эфирам $\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CHO \diagdown \\ | \qquad\quad > P-OR \\ CHO \diagup \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$

Присоединение серы к $\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CHO \diagdown \\ | \qquad\quad > P-OCH_3 \\ CHO \diagup \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$. К 11 *г* метилового эфира было присыпано 1,32 *г* возогнанной серы. Без нагревания реакция не проходила. При нагревании смеси до 130° началась экзотермическая реакция, и большая часть серы прореагировала с эфиром. Продукт реакции дважды перегонялся из колбы Арбузова. Получено 5,71 *г* густой бесцветной жидкости с неприятным запахом сернистых соединений; т. кип. 163—164° (4—4,5 *мм*); d_0^{20} 1,3048; n_D^{20} 1,4695; найдено *MR* 63,51; вычислено *MR* 64,35; $[\alpha]_D^{20}$ — 56,6°. Найдено: *S* 10,44%. $C_9H_{15}O_7PS$. Вычислено: S 10,75%.

Присоединение серы к $\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CHO \diagdown \\ | \qquad\quad > P-OC_2H_5 \\ CHO \diagup \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$. К 6,1 *г* этилового эфира фосфористой кислоты присыпано 0,64 *г* (1:1) возогнанной серы. Так же, как и в первом случае, реакция без нагревания не начиналась. При ~ 150° большая часть серы растворялась в эфире. При перегонке продукта реакции получено 4,1 *г* густой бесцветной жидкости со слабым неприятным запахом, т. кип. 159—160° (3,5 *мм*); d_0^{20} 1,2603; n_D^{20} 1,4680; найдено *MR* 68,82; вычислено *MR* 68,97; $[\alpha]_D^{20}$ — 37,61°. Найдено: P 10,02; 9,99; S 9,67; 9,72%. $C_{10}H_{17}O_7PS$. Вычислено: P 9,92; S 10,27%.

Присоединение серы к $\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CHO \diagdown \\ | \qquad\quad > P-OC_3H_7\text{-}n \\ CHO \diagup \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$. 4,5 *г* пропилового эфира и 0,5 *г* раз-

мельченной серы нагревались в колбе Арбузова при 160°. При перегонке продуктов реакции в вакууме получено 3 *г* вещества с т. кип. 158—160° (1,5—2 *мм*); n_D^{20} 1,4685; d_0^{20} 1,2282; найдено *MR* 73,83; вычислено *MR* 73,58; $[\alpha]_D^{20}$ —38,43°. По внешнему виду напоминает предыдущий тиоэфир. Найдено: P 9,75; 9,65; S 9,36%. $C_{11}H_{19}O_7PS$. Вычислено: P 9,50; S 9,83%.

Присоединение серы к $\begin{array}{l}COOC_2H_5\\ |\\ CHO\\ |\\ CHO\\ |\\ COOC_2H_5\end{array}\!\!>P-OC_4H_9\text{-}n$. 6 *г* н.бутилового эфира и 0,64 *г* мелко растертой серы нагревались в колбе Арбузова при 160—170° до растворения почти всей серы. После двукратной перегонки получено 4,5 *г* густой, слегка желтоватой жидкости с неприятным запахом, кипящей при 177—178° (3,5 *мм*); d_0^{20} 1,2060; n_D^{20} 1,4690; найдено: *MR* 78,56; вычислено *MR* 78,19; $[\alpha]_D^{20}$ —36,74. Найдено: P 9,23%. $C_{12}H_{21}O_7PS$. Вычислено: P 9,11%.

Присоединение серы к $\begin{array}{l}COOC_2H_5\\ |\\ CHO\\ |\\ CHO\\ |\\ COOC_2H_5\end{array}\!\!>P-OC_3H_5$. 8 *г* аллилового эфира и 0,88 *г* серы нагревались при 160—170° в течение 20 мин. В результате разгонки реакционной смеси получено 4,07 *г* продукта, т. кип. 170—172° (2 *мм*); d_0^{20} 1,2670; n_D^{20} 1,4723; найдено *MR* 71,69; вычислено *MR* 73,11; $[\alpha]_D^{20}$ —38,7°. Вещество обладает сильным запахом чеснока. Найдено: S 9,39%. $C_{11}H_{17}O_7PS$. Вычислено: S 9,89%.

Взаимодействие эфиров $\begin{array}{l}COOC_2H_5\\ |\\ CHO\\ |\\ CHO\\ |\\ COOC_2H_5\end{array}\!\!>P-OR$ **с трифенилбромметаном**

Взаимодействие $\begin{array}{l}COOC_2H_5\\ |\\ CHO\\ |\\ CHO\\ |\\ COOC_2H_5\end{array}\!\!>P-OC_2H_5$ **с** $(C_6H_5)_3CBr$. Трифенилбромметан перекристаллизован из бензола, т. пл. 150—153°. 1,4 *г* эфира и 1,6 *г* $(C_6H_5)_3CBr$ (1 *M* на 1 *M*) кипятились с обратным холодильником в растворе сухого бензола в течение 1 часа. Получен однородный раствор желтого цвета. После кипячения с активированным углем получен почти бесцветный фильтрат. При добавлении к нему гексана выпали бесцветные кристаллы. Отфильтровано 0,5 *г* кристаллов с т. пл. 162—163° (после перекристаллизации из метилового спирта). Найдено: P 5,00; Br 13,03%. $C_{29}H_{32}O_7PBr$. Вычислено: P 5,13; Br 13,24%.

Взаимодействие $\begin{array}{l}COOC_2H_5\\ |\\ CHO\\ |\\ CHO\\ |\\ COOC_2H_5\end{array}\!\!>P-OC_3H_7\text{-}n$ **с** $(C_6H_5)_3CBr$. 2,94 *г*

н. пропилового эфира и 3,23 *г* трифенилбромметана кипятились с обратным холодильником в 10 *мл* сухого ксилола 1,5 часа. После отгонки части растворителя к остатку было прилито 5 *мл* петролейного эфира. Выпавший осадок был отфильтрован и перекристаллизован из смеси спирт—вода (2 : 1). Получено 1,8 *г* бесцветных кристаллов; тонкие иглы с т. пл. 145,5—147°, хорошо растворимые в бензоле, хлороформе, ацетоне, спиртах; не растворимые в воде. Найдено: С 58,34; Н 5,67; Р 5,15; Br 12,90%. $C_{30}H_{34}O_7PBr$. Вычислено: С 58,32; Н 5,55; Р 5,02; Br 12,94%. Молекулярный вес, определенный по Расту, 620,1; молекулярный вес, вычисленный для $C_{30}H_{34}O_7PBr$, 617,18.

Омыление продукта с т. пл. 145,5—147°. 0,2 *г* продукта и 10 *мл* 15%-ной HCl нагревались в запаянной трубке при 180—185° 8,5 час. Отфильтрованы иглы трифенилметилфосфиновой кислоты с т. пл. ~275°.

ВЫВОДЫ

Синтезированы смешанные метиловый, этиловый, н.пропиловый, н.бутиловый и аллиловый эфиры фосфористой кислоты с этиловым эфиром *d*-винной кислоты и изучены некоторые их свойства.

Научно-исследовательский институт химии
им. А. М. Бутлерова
Казанского государственного университета
и Казанский химико-технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступило
30.VI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Арбузов, В. М. Зороастрова и Н. И. Ризположенский, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1948**, 208.
2. А. Е. Арбузов и В. М. Зороастрова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1950**, 357; **1951**, 536; **1952**, 770.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 12

Н. П. ГРЕЧКИН и Р. Р. ШАГИДУЛЛИН

ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ЭТИЛЕНИМИНА

СООБЩЕНИЕ 3. ПРИСОЕДИНЕНИЕ КИСЛОТ К ЭТИЛЕНАМИДАМ КИСЛОТ ФОСФОРА

В предыдущих сообщениях [1, 2] нам удалось показать, что этиленамиды кислот фосфора присоединяются к ряду веществ с размыканием этилениминового кольца. Все эти реакции могут с успехом быть названы одним общим термином: N-диалкилфосфонаминоэтилирование. В настоящей статье излагаются результаты N-диэтилфосфонаминоэтилирования карбоновых кислот.

Реакция между этиленамидом диэтилфосфорной кислоты и карбоновыми кислотами может быть выражена уравнением

$$(C_2H_5O)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}N\left\langle\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH_2\end{matrix}\right. + RCOOH \rightarrow (C_2H_5O)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}NH-CH_2-CH_2OCOR \qquad (I)$$

Менее предпочтительно другое формально возможное течение реакции:

$$(C_2H_5O)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}N\left\langle\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH_2\end{matrix}\right. + RCOOH \rightarrow (C_2H_5O)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}N\left\langle\begin{matrix}CH_2CH_2OH\\ \\ COR\end{matrix}\right. \qquad (II)$$

Мы получили продукты присоединения этиленамида диэтилфосфорной кислоты к ряду карбоновых кислот, результаты работы сведены в таблицу.

Оставался, в известной степени, не выясненным вопрос о строении полученных соединений. Из таблицы видно, что в подавляющем большинстве случаев расхождение найденных и вычисленных значений молекулярной рефракции говорит в пользу строения (II). Однако все реакции на гидроксил не дали положительных результатов (с хлористым бензоилом, фталевым ангидридом, α-нафтилизоцианатом).

В литературе имеется ряд работ, посвященных миграции ацильной группы от кислорода к азоту, в бензойных эфирах аминоспиртов. Клапп с сотрудниками [3] было показано, что при проведении размыкания кольца 2,2-диметилэтиленимина и 2-этилэтиленимина в нейтральной и щелочной средах, в результате получаются только бензоиламиноспирты. Аминобензоаты образуются только в кислой среде в виде соответствующих солей. Аналогичные результаты получены ранее Ван Тамелен [4] и Фодор и Кисс [5].

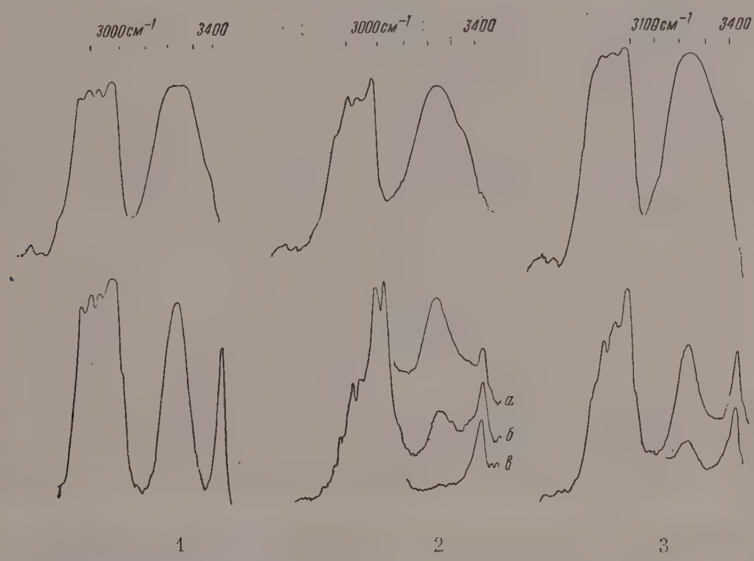
В нашем случае возможность подобной миграции не слишком вероятна в силу того, что атом азота принадлежит амидной группе, достаточно защищенной фосфоновым радикалом. Однако прямое образование вещества строения (II) формально может иметь место.

$$-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R \rightarrow \rangle N-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R$$

Таблица

Формула $[R=(C_2H_5O)_2\overset{\overset{O}{\parallel}}{P}NH—CH_2—CH_2—]$	Т. кип. °С (*р мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	Вычислено эфир коламина	Вычислено фосфон-анидамид	Найдено MR	Р % вычислено	Р % найдено	Выход %
$R—OCOCH_3$	152—153 (4,5)	1,4392	1,1509	55,00	54,88	54,65	12,97	12,68	59
$R—OCOCH_2—CH_3$	147—150 (2,0)	1,4998	1,1245	59,62	59,50	59,30	12,26	12,22	58
$R—OCO(CH_2)_2CH_3$	145—146 (1,0)	1,4401	1,1009	64,23	64,11	63,93	11,61	11,39	60
$R—OCOCH(CH_3)_2$	134—136 (1,0)	1,4384	1,0935	64,23	64,11	64,10	11,61	11,37	58
$R—OCOCH_2—CH(CH_3)_2$	140—142 (1,0)	1,4398	1,0727	68,85	68,73	69,01	P 11,04 C 46,98 H 8,54	11,00 47,09 8,65	56
$R—OCO(CH_2)_4CH_3$	153—154 (1,0)	1,4418	1,0660	73,45	73,33	73,17	10,51	10,56	58
$R—OCOC_6H_5$	Кристаллы	Т. пл. 44—47°					P 10,21 C 51,82 H 6,04	10,30 51,57 6,14	70—80
$R—\underset{\underset{O}{\parallel}}{P}(OC_2H_5)_2$	168—171 (1,5)	1,4452	1,1603	72,94	72,82	72,78	P 19,55 C 37,85 H 7.88	19,20 37,60 7,91	17,5

Для окончательного выяснения строения полученных соединений мы изучили спектры инфракрасного поглощения продуктов реакции этиленамида диэтилфосфорной кислоты с уксусной и пропионовой кислотами. В качестве модельного соединения был взят этиламиддиэтилфосфорной кислоты. Желательно было также получить в качестве модельного соединения этил-β-оксиэтиламид диэтилфосфорной кислоты, но попытка синтеза его действием окиси этилена на этиламид диэтилфосфорной кислоты, а также действием β-бромэтилового спирта на натриевое производное того же этиламида не увенчались успехом. В последнем случае протекает обменная реакция с образованием алкоголята β-бромэтанола с регенерацией амида.



Примечание. В случае спектрограмм веществ 2 и 3 кривые *а*, *б*, *в* относятся к различным соответственно убывающим концентрациям; верхние кривые — спектрограммы чистых веществ; нижние кривые — спектрограммы этих веществ в CCl_4

На фиг. 1 приведены спектрограммы в области 2300—3600 $см^{-1}$ для всех трех указанных соединений:

1) $(C_2H_5O)_2P(=O)NHC_2H_5$; 2а) $(C_2H_5O)_2P(=O)NH—CH_2—CH_2OCOCH_3$ или

2б) $(C_2H_5O)_2P(=O)N{<}^{CH_2—CH_2OH}_{C(=O)—CH_3}$

3а) $(C_2H_5O)_2P(=O)—NH—CH_2—CH_2—OCOCH_2—CH_3$ или

3б) $(C_2H_5O)_2P(=O)—N{<}^{CH_2—CH_2—OH}_{C(=O)CH_2—CH_3}$.

Как видно из спектрограмм чистых веществ в области 2300—3600 *см*$^{-1}$, кроме полос CH валентных колебаний, все три соединения имеют широкую полосу с максимумом при 3220 *см*$^{-1}$ и «плечом» для (2) и (3) при 3365 *см*$^{-1}$ и для (1) при 3400 *см*$^{-1}$. Характер и интенсивность этой полосы не оставляют сомнения в том, что она принадлежит OH- или NH-валентным колебаниям. Сходство спектров 2,3 со спектром «модельного» соединения, отдавая предпочтение структуре (I), в то же время еще не является убедительным доказательством и не исключает возможности отнесения полосы 3220 *см*$^{-1}$ к связанным колебаниям OH группы.

Для получения дальнейшей информации были сняты спектры растворов изучаемых веществ в четыреххлористом углероде. Как видно из приводимых спектрограмм, в спектрах разбавленных растворов всех трех соединений появляется новая, значительно более узкая полоса с максимумом поглощения при 3438 *см*$^{-1}$. Полоса не принадлежит растворителю. По мере разбавления раствора полоса 3220 *см*$^{-1}$ и плечо ее, постепенно уменьшаясь, по интенсивности совершенно исчезают, а полоса 3438 *см*$^{-1}$ растет. Отсюда совершенно очевидно, что первая принадлежит колебаниям связанной, а вторая—свободной группировок. Область частот валентных колебаний свободной группы OH, согласно многочисленным литературным данным [6], составляет 3500—3700 *см*$^{-1}$. В области же 3300—3500 *см*$^{-1}$ проявляются колебания свободной группы NH во вторичных амидах и аминах [6]. Следовательно, частота колебаний свободной идентифицируемой группы, наряду с аналогией в поведении соответствующих областей спектров «модельного» и исследуемых соединений, позволяет с полной уверенностью приписать последним структуру (I). Спектры в области меньших частот также согласуются с этим выводом. Частота колебания C=O группы в молекулах (2), (3) для чистых веществ равна 1734 *см*$^{-1}$ и смещается до значения 1750 *см*$^{-1}$ в спектрах разбавленных растворов, т. е. она выше, чем у кетонов (1706—1720 *см*$^{-1}$), к которым ближе структура (II), и практически попадает в область частот C=O колебаний нормальных насыщенных сложных эфиров (1735—1750 *см*$^{-1}$) [6], чего и можно было бы ожидать для структуры (I).

Упомянутое выше смещение частоты колебания C=O группы на 16 *см*$^{-1}$ в разбавленных растворах наряду с аналогичным эффектом для частоты колебаний P=O (1236 *см*$^{-1}$ в спектрах всех трех соединений для чистых жидкостей и ~1250 *см*$^{-1}$ в разбавленных растворах) говорит о том, что в исследуемых соединениях осуществляются как >N—H...O=
=P<, так и >NH...O=C< межмолекулярные связи. Опираясь на спектр «модельного» соединения, в котором C=O группа отсутствует, вполне естественно основную полосу 3220 *см*$^{-1}$ отнести к колебаниям в ассоциации >NH...O=P<, а «плечо» 3365 *см*$^{-1}$ в спектрах 2, 3 к колебаниям NH, связанных с C=O. «Плечо» 3400 *см*$^{-1}$ в спектре 1, по-видимому, свидетельствует о том, что часть связей NH, занятых в 2 и 3 ассоциациями >NH...O=C<, в этом случае остается свободной. Необходимо отметить очень большое значение (218 *см*$^{-1}$) смещения частоты колебания NH группы, связанной с P=O, от частоты свободных колебаний.

Таким образом, изучение спектров инфракрасного поглощения позволяет решить вопрос о строении исследованных соединений. В соответствии со структурой (I) удается также интерпретировать все особенности спектров в области 3000 *см*$^{-1}$.

Остался открытым вопрос о строении вещества, полученного действием диэтилфосфористой кислоты на этиленамиддиэтилфосфорной. Элементарный состав соответствует веществу, которое ожидалось получить

$$(C_2H_5O)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}-N\begin{matrix}\diagup CH_2\\ |\\ \diagdown CH_2\end{matrix} + HOP(OC_2H_5)_2 \rightarrow (C_2H_5O)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}NH-CH_2-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{P}(OC_2H_5)_2$$

Значение вычисленной и найденной молекулярных рефракций также находится в хорошем согласии с написанной формулой. Однако при омылении вещества не была выделена β-аминоэтилфосфиновая кислота, которая должна была бы образоваться в том случае, если бы придаваемое строение было правильным. Для выяснения строения будет предпринято изучение инфракрасных спектров поглощения полученного соединения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все указанные в таблице сложные N-фосфорилированные эфиры β-аминоэтанола и карбоновых кислот получались аналогичным методом. Эквимолярные количества этиленамида диэтилфосфорной кислоты нагревались в запаянных трубках в течение 6—7 час. при 110—120°. Чистое вещество выделялось после двух перегонок. Выходы и константы соединений указаны в таблице. Спектрограммы инфракрасного поглощения получены на спектрометре ИКС-12 с переменной шириной щели, в области 700—2400 $см^{-1}$, с призмой из NaCl, и в области 2300—3600 $см^{-1}$ из LiF.

ВЫВОДЫ

1. Действием карбоновых кислот на этиленамиддиэтилфосфорной кислоты получены 7 соединений, фосфорилированных по азоту карбоновых эфиров этаноламина.

2. Интерпретация особенностей инфракрасных спектров позволяет сделать заключение о наличии межмолекулярной водородной связи между водородом амидной группы, с одной стороны, и кислородами фосфоновой (P=O) и эфирной групп (C=O) — с другой.

Химический институт
Казанского филиала АН СССР

Поступило
19.VI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. П. Гречкин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 538.
2. Н. П. Гречкин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 1053.
3. D. H. Power, J. V. B. Shatz, L. B. Clapp, J. Amer. Chem. Soc. 78, 907 (1956).
4. E. E. van Tamelen, J. Amer. Chem. Soc. 73, 5773 (1951).
5. G. Fodor, J. Kiss, J. Amer. Chem. Soc. 72, 3495 (1950).
6. Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул. ИЛ, М., 1957.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 12

В. Ф. МИРОНОВ и В. В. НЕПОМНИНА

СИНТЕЗ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КРЕМНЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕМ γ-ХЛОРАЛКИЛСИЛАНХЛОРИДОВ

Синтез исходных γ-хлоралкилсиланхлоридов может быть осуществлен или хлорированием соответствующих алкилсиланхлоридов [1—3] или присоединением в присутствии катализатора (платина на угле) гидридсиланов к хлоридам аллильного типа [4—6]. Последний путь является значительно проще, однако он требует автоклавных условий проведения опыта при температурах 150—200°. Кроме того, осуществление этой реакции в больших масштабах представляет значительную опасность, так как реакция иногда может пройти со взрывом. В предыдущей работе мы обнаружили [7], что при использовании практически гомогенного катализатора Спайера [8] (0,1 *N* раствор $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ в изопропиловом спирте) присоединение метилдихлорсилана к хлористым аллилу и металлилу можно было проводить при атмосферном давлении в обычной колбе

$$CH_2{=}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}{-}CH_2Cl + HSiCl_2CH_3 \xrightarrow{H_2PtCl_6} CH_3Cl_2SiCH_2\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}HCH_2Cl$$

где $R = H; CH_3$.

В настоящей работе мы более подробно исследовали возможности синтеза γ-хлоралкилсиланхлоридов этим методом. Оказалось, что к хлористым аллилу и металлилу в описанных нами условиях [7] легко присоединяются помимо метилдихлорсилана также метилдиэтилсилан, метилэтилхлорсилан, этилдихлорсилан и трихлорсилан. Скорость и экзотермичность присоединения некоторых гидридсиланов к хлористому металлилу настолько велика, что требуются особые меры предосторожности проведения этих реакций. Например, если в смесь алкилдихлорсилана и хлористого металлила добавить ничтожное количество катализатора Спайера (~0,1 *мл*), то после незначительного индукционного периода (~5 мин.) смесь самопроизвольно разогревается и наступает бурная неконтролируемая реакция.

Хлористый аллил реагирует с гидридсиланами значительно медленнее, поэтому смесь хлористого аллила и гидридсилана с катализатором Спайера можно было кипятить несколько часов, температура кипения смеси при этом постепенно растет за счет образования γ-хлорпропилсиланхлоридов. Однако лучшей и безопасной техникой проведения реакций подобного рода является следующая: небольшая часть смеси из хлоролефина и гидридсилана с добавленным к ней катализатором Спайера нагревается до тех пор, пока не произойдет или быстрая реакция с вскипанием или температура кипения смеси медленно не поднимается выше температур кипения исходных компонентов. Добавление остального количества смеси следует производить с такой скоростью, чтобы температура смеси при кипячении не падала ниже ~100—120°.

Преимущества разработанного нами метода заключаются не только в простоте аппаратурного оформления и более высоких выходах γ-хлоралкилсиланхлоридов, но и в возможности вовлечения в реакцию новых гидридсиланов и галогенолефинов, которые по прежней методике [4—6] в реакцию присоединения не вступали. Например, даже трихлорсилан, по прежней методике, не всегда удавалось присоединить к хлористому аллилу [5, 6], а метилдихлорсилан вообще не присоединялся к бромистому аллилу [5]. В наших условиях оба упомянутых реагента вступают в реакцию присоединения, но при длительном кипячении.

Кроме того, нами было также осуществлено присоединение CH_3Cl_2SiH к $CH_2{=}C(CH_2Cl)_2$. В табл. 1 приведены γ-галогеналкилсиланхлориды, полученные присоединением гидридсиланов к галогенидам аллильного типа. Скорость присоединения гидридсиланов к хлористым аллилу и металлилу в зависимости от их структуры можно расположить в следующий ряд:

$$RCl_2SiH > R_2ClSiH \geqslant Cl_3SiH > R_3SiH.$$

Следует отметить, что относительная активность $HSiCl_3$ и $HSiCl_2CH_3$ в их реакциях с хлористым металлилом, определенная в условиях реакции взаимного конкурирования, совпадает с приведенным выше порядком, в то время как на других примерах было отмечено [13] изменение этого порядка. Присоединение гидридсиланов к хлористым металлилу и аллилу сопровождается, кроме того, побочной реакцией образования изобутилена и пропилена соответственно. В последнем случае эта реакция уже существенно снижает выход γ-хлорпропилсиланхлоридов:

$$\underset{\displaystyle R}{ClCH_2\overset{}{\underset{|}{C}}{=}CH_2} + HSi{\lessgtr} \rightarrow \underset{\displaystyle R}{CH_3\underset{|}{C}{=}CH_2} + ClSi{\lessgtr}$$

где $R{=}H$; CH_3.

Располагая большим количеством разнообразных γ-хлоралкилсиланхлоридов мы исследовали различные методы их дегидрохлорирования с целью получения алкенилсиланхлоридов.

Известно [4], что от γ-хлоралкилтрихлорсиланов HCl может быть отщеплен при кипячении его с каталитическими количествами хлористого алюминия. При этом образуются алкенилтрихлорсиланы с α- и β-положением кратной связи:

$$Cl_3SiCH_2CH_2CH_2Cl \xrightarrow{AlCl_3} Cl_3SiCH_2CH{=}CH_2 + Cl_3SiCH{=}CHCH_3.$$

Однако попытки дегидрохлорирования таким же образом γ-хлоралкилсиланхлоридов, в которых хотя бы один из трех атомов хлора у кремния был бы замещен на алкильный радикал, оканчивались всегда распадом молекулы без образования кремнеолефина [3]

$$RCl_2SiCH_2CH_2CH_2Cl \xrightarrow{AlCl_3} RSiCl_3 + CH_3CH{=}CH_2.$$

Хинолин также не отщепляет от этих γ-хлоралкилсиланхлоридов хлористый водород даже при продолжительном кипячении [7].

Поиски методов дегидрохлорирования γ-хлоралкилсиланхлоридов привели нас первоначально к методу пирогенетического отщепления HCl [6, 7], а затем к методу дегидрохлорирования под действием пиперидина [9, 10]. Ранее мы отмечали, что ряд α- и β-хлоралкилсиланхлоридов, легко дегидрохлорируясь хинолином, совершенно не отщепляют HCl под действием диэтиланилина [9]. Надо было полагать, что другие органические основания могут оказаться эффективнее хинолина. Поэтому испытание ряда органических оснований мы проводили на γ-хлоралкилсиланхлоридах — вещества, которые, как упоминалось, совер-

Таблица 1

Исходные соединения				γ-Галогеналкилсиланхлориды			Т. кип., °С (р. мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	MR	
хлоролефин	количество, г	гидридсилан	количество, г	формула	количество, г	% от теорет.				найдено	[12] вычислено
$ClCH_2CH{=}CH_2$	113	$HSiCl_3$	200	$Cl_3SiCH_2CH_2CH_2Cl$	110	39	178,4(750)	1,4668	1,3590	43,26	43,27
$ClCH_2CH{=}CH_2$	306	$HSiCl_2CH_3$	460	$CH_3Cl_2SiCH_2CH_2CH_2Cl$	326	42	186(760)	1,4585	1,2040	43,45	43,64
$ClCH_2CH{=}CH_2$	59	$HSiCl_2C_2H_5$	100	$(C_2H_5)Cl_2SiCH_2CH_2CH_2Cl$	64	40	205(758)	1,4663	1,1810	48,20	48,15
$ClCH_2CH{=}CH_2$	76	$HSiClCH_3C_2H_5$	108	$(CH_3)(C_2H_5)ClSiCH_2CH_2CH_2Cl$	79	43	198(758)	1,4548	1,0408	48,28	48,52
$BrCH_2CH{=}CH_2$	90	$HSiCl_2CH_3$	85	$CH_3Cl_2SiCH_2CH_2CH_2Br$	40	22	109(22)	1,4855	1,4690	46,18	46,48
$ClCH_2C{=}CH_2$ $\mid$ CH_3	173	$HSiCl_3$	260	$Cl_3SiCH_2CHCH_2Cl$ $\mid$ CH_3	360	81	192,5(740)	1,4685	1,3147	47,83	47,90
$ClCH_2C{=}CH_2$ $\mid$ CH_3	680	$HSiCl_2CH_3$	880	$CH_3Cl_3SiCH_2CHCH_2Cl$ $\mid$ CH_3	985	63	195(750)	1,4630	1,1710	48,35	48,27
$ClCH_2C{=}CH_2$ $\mid$ CH_3	42	$HSiCl_2C_2H_5$	59	$C_2H_5Cl_2SiCH_2CHCH_2Cl$ $\mid$ CH_3	78	78	215(750)	1,4676	1,1530	52,90	52,78
$ClCH_2C{=}CH_2$ $\mid$ CH_3	29,5	$HSiClCH_3(C_2H_5)$	35,5	$(C_2H_5)CH_3ClSiCH_2CHCH_2Cl$ $\mid$ CH_3	50	77	211(755)	1,4593	1,0202	53,40	53,27
$ClCH_2C{=}CH_2$ $\mid$ CH_3	69	$HSiCH_3(C_2H_5)_2$	60	$(C_2H_5)_2CH_3SiCH_2CHCH_2Cl$ $\mid$ CH_3	58	45	210(756)	1,4530	0,9002	57,88	58,03
$(ClCH_2)_2C{=}CH_2$	265	$HSiCl_2CH_3$	290	$CH_3Cl_2SiCH_2CH(CH_2Cl)_2$	107	20	121,5(18)	1,4870	1,3025	53,01	53,05

шенно не отщепляют HCl под действием хинолина. В результате оказалось, что пиперидин довольно легко дегидрохлорирует γ-хлорпропилметилдихлорсилан при их совместном кипячении, причем выходы аллилметилдихлорсилана росли с уменьшением количества пиперидина, т. е. стало ясно, что нет никакой необходимости брать пиперидин в количествах для связывания всего отщепляемого HCl, достаточно брать его 5—10% от веса дегидрохлорируемого γ-хлоралкилсиланхлорида. В этом случае выходы алкенилсиланхлоридов достигали максимальной величины. Таким образом, был дегидрохлорирован ряд представленных

Таблица 2

Исходные γ-кремнехлориды	Количество, г	Время дегидрохлорирования, часы	Получаемые кремнеолефины и их выход в % на невозвращенные γ-кремнехлориды
$Cl_3SiCH_2CH_2CH_2Cl$	116	40	$Cl_3SiCH_2CH{=}CH_2$ (34)
$CH_3Cl_2SiCH_2CH_2CH_2Cl$	200	12	$CH_3Cl_2SiCH_2CH{=}CH_2$ (84)
$C_2H_5Cl_2SiCH_2CH_2CH_2Cl$	67	8	$C_2H_5Cl_2SiCH_2CH{=}CH_2$ (69)
$C_2H_5CH_3ClSiCH_2CH_2CH_2Cl$	83	4	$CH_3C_2H_5ClSiCH_2CH{=}CH_2$ (54)
$(C_2H_5)_2CH_3SiCH_2CH_2CH_2Cl$	76	18	$(C_2H_5)_2CH_3SiCH_2CH_2{=}CH_2$ (14)
$Cl_3SiCH_2\underset{CH_3}{\underset{\mid}{C}}HCH_2Cl$	272	28	$Cl_3SiCH_2\underset{CH_3}{\underset{\mid}{C}}{=}CH_2$ (71)
$CH_3Cl_2SiCH_2\underset{CH_3}{\underset{\mid}{C}}HCH_2Cl$	498	23	$(CH_3Cl_2SiCH_2\underset{CH_3}{\underset{\mid}{C}}{=}CH_2$ (45) $CH_3Cl_2SiCH{=}C(CH_3)_2$ (20)
$C_2H_5Cl_2SiCH_2\underset{CH_3}{\underset{\mid}{C}}HCH_2Cl$	84	8	$C_2H_5Cl_2SiCH_2\underset{CH_3}{\underset{\mid}{C}}{=}CH_2$ (25) $C_2H_5Cl_2SiCH{=}C(CH_3)_2$ (11)

в табл. 2 γ-хлоралкилсиланхлоридов. Этот метод получения аллилметилдихлорсилана, металлилметилдихлорсилана и других алкенилалкилдихлорсиланов, безусловно, является самым простым и удобным путем синтеза упомянутых соединений.

При исследовании этого метода дегидрохлорирования были выявлены следующие закономерности. γ-Хлоризобутилсиланхлориды при их дегидрохлорировании пиперидином всегда (за исключением $Cl_3SiCH_2CH(CH_3)CH_2Cl$) образовывали смесь изокротил- и металлилсиланхлоридов:

$$RCl_2SiCH_2\underset{CH_3}{\underset{\mid}{C}}HCH_2Cl \xrightarrow{\text{пиперидин}} RCl_2SiCH_2\underset{CH_3}{\underset{\mid}{C}}{=}CH_2 + RCl_2SiCH{=}\underset{CH_3}{\underset{\mid}{C}}{-}CH_3.$$

От опыта к опыту соотношения этих двух алкенилсиланхлоридов менялись, что наводит на мысль об изомеризации металлилсиланов в изокротилсиланы при их перегонке. В то же время дегидрохлорирование γ-хлорпропилсиланхлоридов приводит исключительно к аллилсиланхлоридам. Отщепление HCl явно легче всего происходит от соединений типа γ-хлоралкилалкилдихлорсилана.

Любопытно, что β-хлорэтилтрихлорсилан и β-хлорэтилметилдихлорсилан отщепляют HCl под действием пиперидина заметно хуже, чем аналогичные γ-хлоралкилсиланхлориды, в то время как под действием хинолина имеет место обратная зависимость.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

γ-Хлоризобутилэтилдихлорсилан $ClCH_2CH(CH_3)CH_2SiCl_2C_2H_5$. В 0,5-*л* колбу, снабженную обратным холодильником, термометром и капельной воронкой, добавлена часть (~15 *мл*) смеси, состоящей из 42 *г* хлористого металлила и 59 *г* этилдихлорсилана. После добавления 1 *мл* катализатора Спайера [8] и легкого подогревания смесь бурно вскипела и ее температура кипения поднялась до ~120°. Добавление остальной части смеси проводилось с такой скоростью, чтобы температура кипения содержимого колбы не падала ниже ~100°. Реакция эта сильно экзотермична и подогревания не требуется. Перегонкой под вакуумом выделено 80 *г* γ-хлоризобутилэтилдихлорсилана т. кип. 136° (65 *мм*); выход 78%.

γ-Хлоризобутилдиэтилметилсилан $ClCH_2CH(CH_3)CH_2Si(C_2H_5)_2CH_3$. Кипячение в присутствии 1 *мл* катализатора Спайера части (~20 *мл*) смеси, состоящей из 69 *г* хлористого металлила и 60 *г* диэтилметилсилана, приводит к повышению температуры кипения до ~90° лишь через два часа. Поэтому вливание остального количества смеси проводилось большими порциями. После 20-час. кипячения температура кипения смеси поднялась до 110°. Перегонкой на колонке выделено 30 *г* γ-хлоризобутилдиэтилметилсилана с т. кип. 210°; выход 45%.

ββ-Бис(хлорметил)этилметилдихлорсилан $(ClCH_2)_2CHCH_2SiCl_2CH_3$. Смесь, состоящая из 265 *г* $(ClCH_2)_2C{=}CH_2$, 290 *г* CH_3HSiCl_2 и 1 *мл* катализатора Спайера кипятилась в течение 4—5 час., пока температура кипения не достигла 150°. Перегонкой под вакуумом выделено 106 *г* $(ClCH_2)_2CHCH_2SiCl_2CH_3$ с т. кип. 121,5° (18 *мм*); выход 20%.

ββ-Бис(хлорметил)этилтриметилсилан $(ClCH_2)_2CHCH_2Si(CH_3)_3$. К CH_3MgCl, приготовленному из 25 *г* магния, 0,5 *л* эфира добавлено 106 *г* $(ClCH_2)_2CHCH_2SiCl_2CH_3$, затем содержимое колбы кипятилось 3 часа, разложено водой, эфирный слой и эфирные вытяжки из водного слоя сушились $CaCl_2$. После разгонки на колонке получено 42 *г* $(ClCH_2)_2CHCH_2Si(CH_3)_3$ с т. кип. 98—100° (25 *мм*); n_D^{20} 1,4638, d_4^{20} 1,0241; найдено *MR* 53,66; вычислено *MR* 53,85; выход 32%. Присоединение остальных гидридсиланов к β-хлоралкенилам (см. табл. 1) проводилось в аналогичных условиях. Часть опытов описана в предыдущих работах [7, 10].

Аллилметилдихлорсилан $CH_2{=}CHCH_2SiCl_2CH_3$. В 250-*мл* колбу с длинным елочным дефлегматором (300 *мм*) помещено 191 *г* γ-хлорпропилметилдихлорсилана и 9 *г* пиперидина. Содержимое колбы медленно перегоняется с такой скоростью, чтобы температура отходящих паров не была выше 120—130°, на что ушло 12 час. Перегонкой на колонке конденсата выделено 16 *г* метилтрихлорсилана с т. кип. 65—66°, 112 *г* аллилметилдихлорсилана с т. кип. 117—118° и 20 *г* исходного γ-хлорпропилметилдихлорсилана с т. кип. 184—185°. Выход аллилметилдихлорсилана 72% или 84% на невозвращенный γ-хлорпропилметилдихлорсилан.

Металлилметилдихлорсилан $CH_2{=}C(CH_3)CH_2SiCH_3Cl_2$ **и изокротилметилдихлорсилан** $(CH_3)_2C{=}CH_2SiCH_3Cl_2$. Из 0,5-*л* колбы отгоняется смесь, состоящая из 489 *г* γ-хлоризобутилметилдихлорсилана и 25 *г* пиперидина с такой скоростью, чтобы температура отходящих паров была не выше 155° (потребовалось 18 час.). Перегонкой на колонке конденсата выделено 38 *г* метилтрихлорсилана, 50 *г* исходного γ-хлоризобутилметилди-

хлорсилана. Металлилметилдихлорсилана выделено 184 *г*; т. кип. 138—139° и изокротилметилдихлорсилана 81,5 *г*; т. кип. 149—150°. Общий выход алкенилметилдихлорсиланов равен 65% или 72% на вошедший в реакцию γ-хлоризобутилметилдихлорсилан.

Аллилтрихлорсилан $CH_2{=}CHCH_2SiCl_3$. Кипячение 110 *г* γ-хлорпропилтрихлорсилана с 5 *г* пиперидина в течение 20 час. не сопровождалось дегидрохлорированием, затем наступило медленное отщепление HCl (температуру отходящих паров удалось держать не выше 140°). Перегонкой конденсата выделено 16 *г* аллилтрихлорсилана и 53 *г* исходного γ-хлорпропилтрихлорсилана. Выход аллилтрихлорсилана 18% или 34% на невозвращенный $Cl_3SiCH_2CH_2CH_2Cl$.

Аналогичным образом дегидрохлорировались перечисленные в табл. 2 γ-хлоралкилсиланхлориды. Следует отметить, что иногда наблюдались случаи, когда отщепление HCl по не выясненным причинам наступало после 10—20 час. предварительного кипячения, хотя в других опытах эти же γ-хлоралкилсиланхлориды дегидрохлорировались гладко с первых же минут кипячения.

Таблица 3

Кремнеолефины	Т. кип., °C (*p мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	*MR*	
				найдено	вычислено [12]
$Cl_3SiCH_2CH{=}CH_2$	116 (750)	1,4445	1,2224	38,18	38,14
$Cl_2CH_3SiCH_2CH{=}CH_2$	117,5 (747)	1,4406	1,0686	38,30	38,51
$Cl_2C_2H_5SiCH_2CH{=}CH_2$	143,5 (745)	1,4483	1,0529	43,00	42,96
$CH_3(C_2H_5)ClSiCH_2CH{=}CH_2$	135,8 (760)	1,4380	0,9109	42,86	43,39
$(C_2H_5)_2CH_3SiCH_2CH{=}CH_2$	142 (755)	1,4342	0,7727	47,84	48,27
$Cl_3SiCH_2C(CH_3){=}CH_2$	139,5 (762)	1,4535	1,2036	42,61	42,64
$CH_3Cl_2SiCH_2C(CH_3){=}CH_2$	139 (747)	1,4470	1,0521	42,95	42,96
$C_2H_5Cl_2SiCH_2C(CH_3){=}CH_2$	164,5 (747)	1,4570	1,0549	47,50	47,59
$CH_3Cl_2SiCH{=}C(CH_3)_2$	149 (747)	1,4558	1,0476	43,83	43,41
$C_2H_5Cl_2SiCH{=}C(CH_3)_2$	170,5 (745)	1,4620	1,0508	48,18	48,04

Особенно активно без индукционного периода отщепляют HCl кубовые остатки после предыдущих опытов дегидрохлорирования. Свойства полученных кремнеолефинов сведены в табл. 3. Часть опытов по дегидрохлорированию при помощи пиперидина описана ранее [10, 11].

ВЫВОДЫ

1. Разработан метод синтеза непредельных кремнеорганических соединений путем дегидрохлорирования разнообразных γ-хлоралкилсиланхлоридов каталитическими количествами пиперидина.

2. Разработан безавтоклавный метод синтеза γ-хлоралкилсиланхлоридов путем присоединения в присутствии H_2PtCl_6 разнообразных гидридсиланов к β-хлоралкенам.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
3.VI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Ф. Миронов и В. А. Пономаренко, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1957**, 199.
2. В. Ф. Миронов и Н. А. Погонкина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1955**, 182.
3. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов и Д. Машанцкер, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1956**, 550.
4. D. L. Bailey, A. N. Pines. Ind and Engng Chem. **46**, 2363 (1954).
5. А. Д. Петров, В. А. Пономаренко, Б. А. Соколов и Г. В. Одабашян, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1957**, 1206.
6. В. Ф. Миронов и Н. А. Погонкина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1957**, 1199.
7. В. Ф. Миронов, В. В. Непомнина и Л. А. Лейтес, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 461.
8. J. L. Speier, R. Z. Zimmerman, J. Webster, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 2279 (1956).
9. В. Ф. Миронов и В. В. Непомнина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 1231.
10. В. Ф. Миронов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 1862.
11. В. Ф. Миронов и Л. Лейтес, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 2051
12. В. Ф. Миронов и Г. И. Никишин, Изв. АН СССР **1958**, 1080.
13. В. А. Пономаренко, Г. В. Адабашан, А. Д. Петров, Докл. АН СССР **121**, 307 (1959).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 12

Е. А. ЧЕРНЫШЕВ, В. Ф. МИРОНОВ и А. Д. ПЕТРОВ

НОВЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ КРЕМНЕОРГАНИЧЕСКИХ МОНОМЕРОВ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОНДЕНСАЦИЕЙ ХЛОРИСТЫХ АЛКЕНИЛОВ, АРИЛОВ И ОЛЕФИНОВ С ГИДРИДСИЛАНАМИ

Для получения некоторых кремнеорганических полимеров требуются такие мономеры, как винилтрихлорсилан, метилвинилдихлорсилан, фенилтрихлорсилан и фенилметилдихлорсилан. Однако, если для синтеза фенилсиланхлоридов существуют промышленные методы, то экономически приемлемых методов получения винилсиланхлоридов до настоящего времени не было разработано. Прямой метод синтеза, успешно используемый для получения метил-, этил- и фенилсиланхлоридов, оказался совершенно неприемлемым в случае винилсиланхлоридов, так как выход желаемых веществ не превышает несколько процентов [1]. Лишь метод хлорирования этилсиланхлоридов и последующего дегидрохлорирования образовавшихся хлорэтилсиланхлоридов давал возможность, хотя и многоступенчатым путем, но с ощутимым выходом (~30%), синтезировать винилсиланхлориды [2].

В лаборатории химии углеводородов Института органической химии АН СССР недавно был разработан метод синтеза винилсиланхлоридов присоединением соответствующих гидридсиланов к ацетилену под давлением с использованием платинохлористоводородной кислоты в качестве катализатора [3]

$$Cl_3SiH + CH{\equiv}CH \xrightarrow{H_2PtCl_6} Cl_3SiCH{=}CH_2$$

$$CH_3Cl_2SiH + CH{\equiv}CH \xrightarrow{H_2PtCl_6} CH_3Cl_2SiCH{=}CH_2$$

Однако этот метод встречает известные затруднения при его практическом осуществлении, так как требует создания аппаратуры для работы с ацетиленом под давлением и определенного расхода дорогого катализатора. Поэтому одновременно нами разрабатывался также и метод некаталитической высокотемпературной конденсации гидридсиланов с хлористыми алкенилами и арилами.

Отправной точкой нашего исследования явилось наблюдение Агри [4] о взаимодействии трихлорсилана и трихлорэтилена при пропускании их смеси через пустую кварцевую трубку при 600° с образованием ββ-дихлорвинилтрихлорсилана и хлористого водорода*.

$$Cl_2C{=}CHCl + HSiCl_3 \xrightarrow{600^\circ} Cl_2C{=}CHSiCl_3 + HCl$$

* Строение полученного Агри соединения долгое время оставалось под сомнением, так как сам Агри первоначально приписывал ему структуру α, β-дихлорвинилтрихлорсилана, а затем после возражения Вагнера и Пайнеса [5] согласился [6] с последними, что это соединение является ββ-дихлорвинилтрихлорсиланом. Однако впоследствии Мурата [7] на основании спектрального и электронографического методов исследования утверждал, что структура этого вещества соответствует все же α, β-дихлорвинилтрихлорсилану. Мы [8] синтезировали как α, β- так и ββ-дихлорвинилтрихлорсиланы и после их спектрального анализа окончательно установили, что в реакции Агри образуется ββ-дихлорвинилтрихлорсилан, а утверждения Мурата являются ошибочными.

В следующей работе Агри [6] отметил, что и сим.дихлорэтилены вступают с трихлорсиланом в аналогичную реакцию, в то время как хлористый винилиден в подобную реакцию уже не вступает

$$ClCH{=}CHCl + HSiCl_3 \xrightarrow{600^\circ} Cl_3SiCH{=}CHCl + HCl$$

Однако эти интересные наблюдения не были продолжены и развиты ни Агри, ни другими исследователями до самого последнего времени.

Более того, реакции, наблюдаемые Агри, никем даже не были постулированы как новый метод образования связи Si — C. В последней монографии Иборна [9] эти реакции, как и в других обзорах, отнесены в раздел присоединения кремнегидридов к непредельным соединениям.

Желая проверить общность реакции высокотемпературной конденсации, т. е. определить, является ли наблюдение Агри частным примером общей реакции гидридсиланов с хлоролефинами, мы, начиная с 1956 г., предприняли исследование в этом направлении [8, 10—17]. Вначале мы убедились [10], что в реакцию с трихлорэтиленом и сим. дихлорэтиленом в условиях Агри легко вступают и более сложные гидридсиланы, а именно: метил- и этилдихлорсиланы, что существенно расширило синтетические возможности реакции высокотемпературной конденсации и привело к получению карбофункциональных кремнеорганических мономеров, годных для получения линейных полисилоксанов

$$Cl_2C{=}CHCl + HSiRCl_2 \rightarrow Cl_2C{=}CHSiCl_2R$$

$$ClCH{=}CHCl + HSiCH_3Cl_2 \rightarrow ClCH{=}CHSiCH_3Cl_2 + Cl_2CH_3SiCH{=}CHSiCl_2CH_3$$

Причем в последнем случае мы выделили помимо β-хлорвинилметилдихлорсилана также и 1,2-бис-(метилдихлорсилил)этилен. Было также установлено, что независимо от того, использовался ли в реакции цис- или транс-дихлорэтилен, выходы продуктов конденсации практически не изменялись.

Успешно осуществив перечисленные выше реакции и убедившись, что кроме $HSiCl_3$ могут быть использованы также и $RHSiCl_2$, мы в дальнейшем предприняли исследование по использованию иных хлоролефинов в реакции высокотемпературной конденсации с этими гидридсиланами. В качестве хлористого алкенила нами был использован хлористый винил, и с высокими выходами были получены винилтрихлорсилан и винилалкилдихлорсиланы [11—13]

$$CH_2{=}CHCl + HSiRCl_2 \xrightarrow{600^\circ} CH_2{=}CHSiRCl_2, \ (50-60\%)$$

где $R{=}Cl$, CH_3 и C_2H_5.

Более детальное исследование показало, что оптимальной температурой реакции является 580—590°, а время контакта 20—25 сек. Кроме того, оказалось, что эту реакцию можно проводить также и в пустой железной трубе, что сделало ее удобной для практического осуществления. Таким образом, простота аппаратурного оформления процесса, доступность исходных веществ, безопасность и высокие выходы делают этот метод синтеза винилсиланхлоридов самым удобным из всех существующих (прямой синтез, присоединение гидридсиланов к ацетилену, дегидрохлорирование хлорэтилсиланхлоридов).

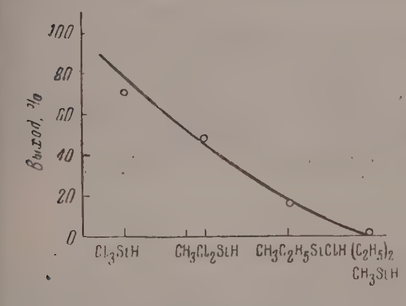
Расширяя этот метод синтеза винилсиланхлорида, мы исследовали [14] в высокотемпературной конденсации с хлористым винилом все гидридсиланы ряда $HSiR_nCl_{3-n}$, где $n=0$, 1, 2 и 3. При этом оказалось, что лучшие выходы, достигающие 80% от теорет., дают трихлорсилан ($n=0$), а триалкилсиланы ($n=3$) вообще не вступают в конденсацию с образованием винилсиланхлоридов (фиг. 1). Проходит иная реакция;

которую в отличие от реакции конденсации мы называем реакцией восстановления:

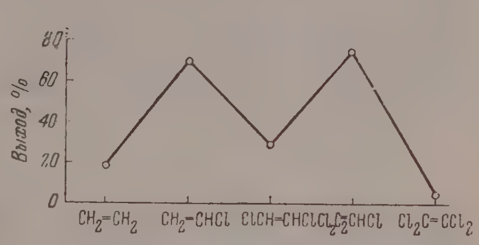
$$R_3SiH + ClCH{=}CH_2 \rightarrow R_3SiCl + CH_2{=}CH_2$$

Подобная реакция имеет место и для других гидридсиланов, но доля ее резко уменьшается при переходе от R_3SiH к Cl_3SiH.

Далее нам представлялось интересным исследовать в условиях высокотемпературной конденсации как этилен, так и весь ряд хлорэтиленов, кончая тетрахлорэтиленом [14]. Тетрахлорэтилен вступает в конденсацию с трихлорсиланом, но с наиболее низкими выходами во всем исследуемом ряду (трихлорвинилтрихлорсилан образуется всего с выходом ~5%) *. Что касается реакции с этиленом [12], то она прошла с



Фиг. 1. Выход винилсиланхлоридов в зависимости от структуры гидридсилана



Фиг. 2. Выход алкенилсиланхлоридов при конденсации $HSiCl_3$ с этиленом и хлорэтиленами

образованием смеси этил- и винилсиланхлоридов, в которой преобладали последние (70—80%) [12, 14, 15].

$$CH_2{=}CH_2 + HSiCl_3 \xrightarrow{600^\circ} CH_2{=}CHSiCl_3 + H_2 \qquad (20\%)$$

$$CH_2{=}CH_2 + CH_3HSiCl_2 \xrightarrow{600^\circ} CH_2{=}CHSiCl_2CH_3 + H_2 \qquad (10\%)$$

Выходы продуктов конденсации в исследуемом ряду хлорэтиленов показывают следующую закономерность при переходе от этилена к тетрахлорэтилену (фиг. 2).

До нашего исследования было известно лишь, что гидридсиланы с этиленом могут реагировать с образованием алкилхлорсиланов по механизму радикального присоединения [19]

$$CH_2{=}CH_2 + HSiCl_3 \longrightarrow C_2H_5SiCl_3$$

или по механизму радикальной теломеризации [20]

$$CH_2{=}CH_2 + HSiCl_3 \longrightarrow Cl_3Si(CH_2CH_2)_nCH_2CH_3.$$

Поэтому, желая проверить общность вновь обнаруженной реакции гидридсиланов с этиленом, мы изучили взаимодействие трихлорсилана и пропилена в аналогичных условиях [14, 15]. С небольшим выходом (10%) была выделена фракция, состоящая из смеси аллил-и пропенилтрихлорсиланов

$$CH_2{=}CHCH_3 + HSiCl_3 \longrightarrow CH_2{=}CHCH_2SiCl_3 + CH_3CH{=}CHSiCl_3$$

*Мак-Би, Робертс и Пуркхауер [18] одновременно с нами подробно исследовали конденсацию тетрахлорэтилена с гидридсиланами. Выход трихлорвинилтрихлорсилана у них достиг 14% при соотношении олефина и трихлорсилана 2 : 1. Мы брали это соотношение, равное 1 : 1.

Таким образом, обнаруженный нами третий путь взаимодействия гидридсиланов с олефинами (этилен и пропилен) является новой реакцией в органической химии кремния. Нам представляется, что и эта реакция также является радикальной. Расширяя далее рамки метода, мы решили исследовать в реакции высокотемпературной конденсации хлоролефины аллильного типа, в частности, хлористый аллил и хлористый металлил. Оказалось, что при взаимодействии метилдихлорсилана и трихлорсилана с хлористым аллилом с хорошими выходами (30—40%) образуется соответствующий аллилсиланхлорид [12, 13, 16].

$$CH_2{=}CHCH_2Cl + HSiCl_2R \rightarrow CH_2{=}CH{-}CH_2SiCl_2R + HCl$$

где $R{=}CH_3$ и H.

Обычно в этой реакции отмечаются также очень незначительные количества пропенилсиланхлоридов, которые резко возрастают при проведении процесса в железной трубке.

Хлористый металлил также вступает в реакцию высокотемпературной конденсации с образованием металлил- и изокротилсиланов [12]

$$CH_2{=}C(CH_3)CH_2Cl + HSiCl_2CH_3 \rightarrow CH_2{=}C(CH_3)CH_2SiCl_2CH_3 + (CH_3)_2C{=}CHSiCl_2CH_3$$

Интересно отметить, что при радикальном взаимодействии хлористых аллила, металлила, винила, а также этилена и пропилена с гидридсиланами в жидкой фазе происходит присоединение последних по кратной связи непредельного соединения, а в газовой фазе (условия изучаемой нами высокотемпературной конденсации) происходит заме-

Таблица 1

Исходные соединения: гидридсиланы	Исходные соединения: олефины и хлоролефины	Полученные соединения (выход в % от теорет.)
Cl_3SiH	$CH_2{=}CH_2$	$Cl_3SiCH{=}CH_2$ (17%); $Cl_3SiC_2H_5$ (4%)
Cl_2CH_3SiH	$CH_2{=}CH_2$	$Cl_2CH_3SiCH{=}CH_2$ (12%); $Cl_2CH_3SiC_2H_5$ (3%)
Cl_3SiH	$CH_2{=}CH{-}CH_3$	$CH_2{=}CHCH_2SiCl_3$ (5%); $CH_3CH{=}CHSiCl_3$ (5%)
Cl_3SiH	$ClCH{=}CH_2$	$Cl_3SiCH{=}CH_2$ (60%)
CH_3Cl_2SiH	$ClCH{=}CH_2$	$CH_3Cl_2SiCH{=}CH_2$ (52%)
$C_2H_5Cl_2SiH$	$ClCH{=}CH_2$	$C_2H_5Cl_2SiCH{=}CH_2$ (27%)
$C_2H_5CH_3ClSiH$	$ClCH{=}CH_2$	$C_2H_5CH_3ClSiCH{=}CH_2$ (15%)
CH_3Cl_2SiH	$ClCH{=}CHCl$	$CH_3Cl_2SiCH{=}CHCl$ (20%); $Cl_2CH_3SiCH{=}CHSiCl_2CH_3$ (18%)
Cl_3SiH	$ClCH{=}CCl_2$	$Cl_3SiCH{=}CCl_2$ (65%)
CH_3Cl_2SiH	$ClCH{=}CCl_2$	$CH_3Cl_2SiCH{=}CCl_2$ (28%)
$C_2H_5Cl_2SiH$	$ClCH{=}CCl_2$	$C_2H_5Cl_2SiCH{=}CCl_2$ (12%)
Cl_3SiH	$Cl_2C{=}CCl_2$	$Cl_3SiCCl{=}CCl_2$ (5%)
Cl_3SiH	$ClCH_2CH{=}CH_2$	$Cl_3SiCH_2CH{=}CH_2$ (40%)
CH_3Cl_2SiH	$ClCH_2CH{=}CH_2$	$CH_3Cl_2SiCH_2CH{=}CH_2$ (30%); $CH_3Cl_2SiCH{=}CHCH_3$ (5%)
CH_3Cl_2SiH	$ClCH_2C(CH_3){=}CH_2$	$Cl_2CH_3SiCH_2C(CH_3){=}CH_2$ (15%); $CH_3Cl_2SiCH{=}C(CH_3)_2$ (7%)
CH_3Cl_2SiH	$ClCH{=}C(CH_3)_2$	$Cl_2CH_3SiCH_2C(CH_3){=}CH_2$ (8%); $CH_3Cl_2SiCH{=}C(CH_3)_2$ (15%)
Cl_3SiH	$CH_2{=}CCl_2$	$Cl_3SiCCl{=}CH_2$ (3%); $Cl_3SiCH{=}CH_2$ (16%)
CH_3Cl_2SiH	$ClCH_2CH_2Cl$	$CH_3Cl_2SiCH{=}CH_2$ (10%)
$Cl_3SiSiCl_3$	$CH_2{=}CHCl$	$CH_2{=}CHSiCl_3$ (20%); $SiCl_4$ (40%)

щение атома хлора или водорода (в этилене и пропилене) на силильный радикал при сохранении кратной связи. Хлоролефины, дающие высокие выходы в реакции присоединения, дают низкие выходы в реакции высокотемпературной конденсации и наоборот. Таким образом, на основе вышеизложенного можно сделать вывод, что высокотемпературная конденсация гидридхлорсиланов ($HSiCl_3$, $RSiCl_2H$) с моно- и полихлоралкенилами является новым общим и удобным методом синтеза непредельных кремнеорганических мономеров (табл. 1).

Эта реакция, по сути дела, является принципиально новым путем образования связи Si — C и может быть названа гомолитическим силилированием. Использование разнообразных хлорарилов в условиях высокотемпературной конденсации также привело к интересным результатам.

До нашего исследования практическое применение нашли следующие три метода синтеза ароматических кремнеорганических мономеров: а) металлоорганический (реакция Гриньяра) [21]; б) прямое взаимодействие хлорарилов с кремнемедной массой [21, 22]; в) взаимодействие гидридсиланов с ароматическими соединениями при повышенных температурах под давлением, т. е. в жидкой фазе по схеме [23—28]

$$R\text{-}C_6H_5 + HSi\equiv \longrightarrow R\text{-}C_6H_4\text{-}Si\equiv + H_2$$

Каждый из этих методов имеет существенные недостатки. Проведение реакции Гриньяра в больших масштабах в промышленности встречает большие трудности из-за необходимости отделения продуктов реакции от образующихся в большом количестве галоидных солей магния.

Прямой метод синтеза не дает высоких выходов фенилсиланхлоридов и им в настоящее время невозможно получать мономеры с различными радикалами у кремния, например метилфенилдихлорсилан. Третий метод требует аппаратуры высокого давления. Нами предлагается четвертый метод синтеза ароматических кремнийорганических мономеров реакцией гидридсиланов с хлористыми арилами при высокой температуре (550—700°) и атмосферном давлении, т. е. в газовой фазе (реакция конденсации):

$$RCl + HSiR'_nCl_{3-n} \rightarrow RR'SiCl_{3-n} + HCl$$

где R — арил; $R'=CH_3$ или C_2H_5; $n=0,1$. Некоторые результаты этой работы частично опубликованы [13, 29—33], и данная статья является обобщением полученных результатов.

До нашего исследования реакциям этого типа были посвящены два патента [34, 35], причем в обоих указывалось, что осуществление реакции требует наличия катализаторов (медного или палладиевого). Нами показано, что при проведении реакции при 550—700° хлорарилы вполне удовлетворительно без какого-либо катализатора конденсируется с гидридсиланами с образованием арилхлорсиланов. Реакция проводится в пустой кварцевой трубке, нагреваемой в трубчатой печи или каким-либо иным способом, пропусканием смеси арилхлорида и гидридсилана при скоростях подачи смеси, обеспечивающих время контакта от 10 до 100 сек. Таким образом процесс может вестись непрерывно. На соотношение между реакциями конденсации и восстановления существенное влияние оказывает материал трубки. Так, если при 600° и прочих равных условиях синтеза выходы фенилтрихлорсилана и фенилметилдихлорсилана при проведении реакции в кварцевой трубке составляли 52 и 35% соответственно, то при использовании керамической трубки они были 46 и 26%, а трубки из нержавеющей стали марки 1Х18Н9Т

всего лишь 28 и 10% соответственно. В качестве гидридсиланов нами были использованы трихлорсилан, метилдихлорсилан и этилдихлорсилан, и в качестве арилхлоридов — хлорбензол, *p*-дихлорбензол, α- и β-хлорнафталины и различные алкилзамещенные хлорбензола. Во всех случаях продукты конденсации были получены с вполне удовлетворительными выходами. Выходы некоторых полученных этим способом арилсиланхлоридов приводятся в табл. 2.

Таблица 2

Исходные соединения		Полученные соединения (выход в % от теорет) *
гидридсилан	хлористый арил	
$HSiCl_3$	C_6H_6Cl	$C_6H_5SiCl_3$ (52%) **
$HSiCl_3$	*p*-$CH_3C_6H_4Cl$	*p*-$CH_3C_6H_4SiCl_3$ (55%)
$HSiCl_3$	*o*-$CH_3C_6H_4Cl$	*o*-$CH_3C_6H_4SiCl_3$ (45%)
$HSiCl_3$	*p*-ClC_6H_4Cl	*p*-$ClC_6H_4SiCl_3$ (29%); *p*-$Cl_3Si\cdot C_6H_4SiCl_3$ (15%)
$HSiCl_3$	2,3-$(CH_3)_2C_6H_3Cl$	2,5-$(CH_3)_2C_6H_3SiCl_3$ (50%)
$HSiCl_3$	2,4,6-$(CH_3)_3C_6H_2Cl$	2,4,6-$(CH_3)_3C_6H_2SiCl_3$ (50%)
$HSiCl_3$	α-$C_{10}H_7Cl$	α-$C_{10}H_4SiCl_3$ (60%) **
$HSiCl_3$	β-$C_{10}H_7Cl$	β-$C_{10}H_7SiCl_3$ (48%)
$HSiCl_3$	$C_6H_5CH{=}CH_2Cl$	$C_6H_5CH{=}CH_2SiCl_3$ (75%)
$HSiCl_3$	*p*-$CH_2{=}CHC_6H_4Cl$	*p*-$CH_2{=}CHC_6H_4SiCl_3$ (25%)
CH_3SiHCl_3	C_6H_5Cl	$C_6H_5{-}SiCl_2CH_3$ (35%)
CH_3SiHCl_2	*p*-ClC_6H_4Cl	*p*-$ClC_6H_4SiCl_2CH_3$ (20%); *p*-$(CH_3Cl_2Si)C_6H_4SiCl_2CH_3$ (8%)
CH_3SiHCl_2	α-$C_{10}H_7Cl$	α-$C_{10}H_7SiCl_2CH_3$ (49%)
CH_3SiHCl_2	β-$C_{10}H_7Cl$	β-$C_{10}H_7SiCl_2CH_3$ (40%)
$C_2H_5SiHCl_2$	α-$C_{10}H_7Cl$	α-$C_{10}H_7SiCl_2C_2H_5$ (19)
$C_6H_5SiHCl_2$	C_6H_5Cl	$(C_6H_5)_2SiCl_2$ (35%)

* Выходы даны на исходный гидридсилан.
** В условиях прямого синтеза выход C_6H_5 $SiCl_3$ и $C_{10}H_7SiCl_3$ не превышает 25%] [22, 37].

Таким образом, указанный метод является общим для получения любых арилхлорсиланов с тремя или двумя атомами хлора у кремния. В последнее время универсальность метода была расширена использованием вслед за моногидридсиланами и дихлорсилана, позволяющего синтезировать алкенил- и арилдихлорсиланы ($RHSiCl_2$ [36]). Надо полагать, что в условиях высокотемпературной конденсации могут быть использованы и соединения кремния с тремя атомами водорода, а также силан (SiH_4).

Как видно из табл. 2, выходы мономеров при проведении высокотемпературной конденсации примерно те же, что и при каталитическом взаимодействии ароматических соединений с гидридсиланами, а в некоторых случаях и выше.

Варьируя время контакта для каждой данной температуры реакционной зоны всегда можно добиться количественного вступления гидридсилана в реакцию. Интересно отметить, что максимальные выходы арилхлорсиланов, полученные при различных температурах и различном времени контакта, примерно одинаковы. Поэтому оказалось возможным построить зависимость между временем контакта и температурой реакционной зоны для получения максимального выхода арилхлорсилана. Такая зависимость для фенилтрихлорсилана (максимальный выход 50%) представлена на фиг. 3.

Наряду с основной реакцией получения арилхлорсилана, арилхлорид и гидридсилан взаимодействуют по схеме (реакция восстановления)

$$RCl + HSiR'_nCl_{3-n} \rightarrow RH + ClSiR'_nCl_{3-n}$$

[Н]а эту побочную реакцию в случае хлорбензола уходит до 30% исход-ого гидридсилана, в случае хлорнафталина эта реакция проходит в еньшей степени. Кроме того, в незначительной степени протекает так-ке реакция пиролиза исходного гидридсилана с выделением водорода кремния, например для $HSiCl_3$, по схеме

$$4\,HSiCl_3 \longrightarrow 3\,SiCl_4 + Si + H_2.$$

Взаимодействие гидридсиланов с хлористыми арилами при атмосферном авлении в газовой фазе протекает по совершенно иному механизму, не-кели взаимодействие тех же реагентов в жидкой фазе. В случае неката-итического жидкофазного взаимодействия сновными продуктами реакции являются рилхлорсилан, четыреххлористый кремний и одород и не происходит выделения хлори-того водорода. По представлениям Барри, Гилькей и Хук [28], реакция проходит по ме-анизму электрофильного замещения. Схема заимодействия, например хлорбензола и три-лорсилана, может быть изображена следую-щим образом

$$C_6H_5Cl + 2HSiCl_3 \rightarrow C_6H_5SiCl_3 + SiCl_4 + H_2.$$

Фиг. 3. Зависимость между временем контакта и температурой реакционной зоны при получении фенилтрихлорсилана с максимальным выходом (~50%)

Основными продуктами каталитического жид-кофазного взаимодействия хлорарила и гид-ридсилана является хлорарилсиланхлорид и водород, т. е. реакция проходит по схеме

$$C_6H_5Cl + HSiCl_3 \longrightarrow ClC_6H_4SiCl_3 + H_2.$$

Основными продуктами газофазного взаимодействия арилхлоридов с гидрид-силанами являются арилсиланхлорид и хлористый водород

$$C_6H_5Cl + HSiCl_3 \longrightarrow C_6H_5SiCl_3 + HCl.$$

В качестве побочных продуктов образуются ароматический углеводород, етыреххлористый кремний и водород:

$$C_6H_5Cl + HSiCl_3 \longrightarrow C_6H_6 + SiCl_4$$

$$4HSiCl_3 \longrightarrow 3SiCl_4 + Si + 2H_2$$

Прохождение газофазного взаимодействия гидридсиланов с хлористыми рилами лишь при высоких температурах, а также наиболее успешное ротекание реакции именно в пустой трубке, т. е. при минимальной ве-ичине поверхности стенок, заставляет предположить, что данная реак-ция носит радикальный характер. Хорошо известно, что гидридсиланы при высоких температурах легко распадаются на радикалы $H^{\cdot}$ и $^{\cdot}Si\equiv$.

Детальным исследованием механизма взаимодействия органохлори-ов с кремнегидридами было показано, что реакции конденсации (1) и осстановления (2) являются параллельными:

$$RCl + HSi\lessgtr \rightarrow RSi\lessgtr + HCl \qquad (1)$$

$$RCl + HSi\lessgtr \rightarrow ClSi\lessgtr + RH \qquad (2)$$

обоих случаях действующим началом служит силильный радикал $^{\cdot}Si\lessgtr$.

При протекании конденсации силильный радикал в промежуточной ста-ии образует при помощи π-электронов ароматического кольца или двой-

ной связи π-комплекс, который, распадаясь при столкновении с молекулой кремнегидрида, дает продукт конденсации, например:

$$C_6H_5Cl + \cdot Si\lessdot \longrightarrow \left[\overset{+}{C_6H_5}\!\cdot Cl \ \big|\ {}^{-}Si\lessdot \right] \xrightarrow{HSi\lessdot} C_6H_5Si\lessdot + HCl + \cdot Si\lessdot$$

В случае восстановления атака силильного радикала направляется непосредственно на атом хлора хлористого арила или алкенила:

$$R{\cdot}Cl + {\cdot}Si\equiv \rightarrow R^{\cdot} + ClSi\equiv$$

$$R^{\cdot} + HSi\equiv \rightarrow RH + {\cdot}Si\equiv$$

Как видно из схемы, в обоих случаях вновь генерируется силильный радикал, который и служит продолжателем цепи.

Таким образом, высокотемпературные реакции гидридсиланов с хлористыми арилами и алкенилами являются новым видом радикального взаимодействия гидридсиланов с указанными соединениями. Интересно отметить, что использование в реакции бромистых арилов или алкенилов приводит к почти количественному протеканию реакции по схеме восстановления

$$RBr + HSi\equiv \rightarrow RH + BrSi\equiv$$

Эта же реакция начинает преобладать при постепенном переходе от трихлорсилана к триалкилсиланам.

В свете вышеизложеного можно было ожидать, что $Cl_3SiSiCl_3$, который при высоких температурах распадается на силильные радикалы, также должен был бы реагировать, в частности, с хлористым винилом по аналогичной схеме. Действительно, при совместном пропускании хлористого винила и гексахлордисилана через кварцевую трубку, нагретую до 600°, образуется винилтрихлорсилан [14, 17]

$$Cl_3SiSiCl_3 + ClCH{=}CH_2 \xrightarrow{600^\circ} Cl_4Si + Cl_3SiCH{=}CH_2$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Высокотемпературная конденсация этилена с кремнехлороформом. Через пустую стеклянную трубку (длина 1000 *мм*, диаметр 15 *мм*) нагретую до 600°, пропускался со скорость 15 *л/час* этилен. В эту же трубку из капельной воронки было добавлено 485 *г* кремнехлороформа со скоростью 1 капля в секунду. Перегонкой конденсата на колонке выделено 185 *г* исходного Cl_3SiH, 50 *мл* $SiCl_4$ и 80 *г* фракции с т. кип. 90—98°. Повторной перегонкой этой фракции на колонке выделено 40 *г* чистого (на основании спектров КРС) винилтрихлорсилана с т. кип. 92—93° и 35 *г* фракции с т. кип. 93—98°, которая на основании анализа спектра КРС состоит из 50% этилтрихлорсилана и ~50% винилтрихлорсилана. Таким образом, выход винилтрихлорсилана равен 17% на вошедший в реакцию кремнехлороформ.

Кроме того, в колбе после перегонки осталось 100 *г* неперегоняющейся дымящей на воздухе густой жидкости. Количество этого, вероятно заполимеризовавшегося, этилена значительно возрастает при проведении реакции при 700°. Пропилен в аналогичных условиях также образует подобный полимер.

В аналогичных условиях проводились все остальные реакции, если один компонент — газ. Что касается двух компонентов жидкостей, то техника проведения синтеза также не отличается от приведенной выше. Температура конденсации в большинстве случаев была равна 600° (см. табл. 1).

Синтез фенилтрихлорсилана. Реакция проводилась в пустой кварцевой трубке диаметром 8 *мм* и длиной рабочей (нагреваемой) части 1800 *мм*. Температура реакционной зоны замерялась термопарой, вставленной внутрь трубки. В дозатор (бюретка Баландина или автоматическая шприцевая бюретка) помещалась смесь хлорбензола 225 *г* (2 *М*) и трихлорсилана 135,5 *г* (1 *М*). Смесь подавалась в трубку со скоростью 45 *г/час* (что соответствует времени контакта 15 сек.) при температуре реакционной зоны 680°. По выходе из реакционной трубки пары поступали в холодильник Либиха, где конденсировались и собирались в приемнике. Для улавливания остатков несконденсировавшегося трихлорсилана после приемника ставилась ловушка, охлаждаемая ацетоном с сухим льдом. Было собрано конденсата 330 *г*. При разгонке на колонке в 40 теоретических тарелок были выделены следующие продукты: трихлорсилан (т. кип. 31—33°) — 1,5 *г*; четыреххлористый кремний (т. кип. 55—57°) — 47,6 *г*; бензол (т. кип. 78—80°) — 15,8 *г*; хлорбензол (т. кип. 129—132°) — 118,7 *г*; фенилтрихлорсилан (т. кип. 198—201°) — 110,5 *г*; остаток — 6,3 *г*.

Таким образом, выход фенилтрихлорсилана, считая на исходный трихлорсилан, составил 52%. Остальные синтезы отличаются лишь температурой реакционной зоны и временем контакта и здесь не приводятся.

ВЫВОДЫ

1. Высокотемпературная конденсация (600—700°) хлористых алкенилов и арилов с гидридсиланами в проточной системе при атмосферном давлении является общим методом синтеза алкенил- и арилсиланхлоридов. На основе этого нового метода разработаны синтезы ряда кремнеорганических мономеров, отличающиеся от ранее известных своей простотой и высокими выходами.

2. Предложена схема взаимодействия в реакции высокотемпературной конденсации гидридсиланов с хлористыми алкенилами и арилами с участием свободных радикалов.

3. Обнаружена новая реакция гидридсиланов с олефинами, ведущая к образованию алкенилсиланхлоридов.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
27.VI.1959
Дополнения вписаны
24.IX.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Ф. Миронов, А. Д. Петров и Н. Г. Максимова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 1954.
2. В. Ф. Миронов и В. В. Непомнина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 1231.
3. В. А. Пономаренко, В. Г. Черкаев, А. Д. Петров и Н. А. Задорожный, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1958**, 247.
4. C. L. Agry, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 300 (1949).
5. G. H. Wagner, A. N. Pines, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 3567 (1949).
6. C. L. Agry, W. Hilling, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 3899 (1952).
7. H. Murata, J. Chem. Phys. **21**, 181 (1953).
8. В. Ф. Миронов и Л. А. Лейтес, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 2051.
9. C. Earbon, Organosilicon compounds, London, 1960.
10. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов и Д. Команич, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1957**, 1393.
11. В. Ф. Миронов и А. Д. Петров, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1958**, 787.
12. В. Ф. Миронов, А. Д. Петров и В. В. Писаренко, Докл. АН СССР **124**, 102 (1959).

13. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов и В. А. Пономаренко, С. И. Садыхзаде и Е. А. Чернышев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1958**, 954.
14. В. Ф. Миронов, Coll. czech. chem. commun. **25**, 2167 (1960).
15. В. Ф. Миронов, Автор. свид. 126883, 1959.
16. В. Ф. Миронов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 1862.
17. В. Ф. Миронов, Автор. свид. 130884, 1960.
18 E. T. McBee, C. W. Roberts, G. W. R. Puerckhauer, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 2326 (1957).
19. М. Г. Воронков, Н. Г. Романова и Л. Г. Смирнова, Chem. Listy **52**, 640 ((1958).
20. Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1957**, 1333.
21. К. А. Андрианов, Кремнийорганические соединения, Госхимиздат, М., 1955.
22. С. А. Голубцов, Сб. «Химия и практическое применение кремнеорганических соединений», т. 1, изд. ЦБТИ, Л., 1958, стр. 36.
23. Е. П. Михеев, Г. Н. Мальнова, А. Л. Клебанский, С. А. Голубцов и Н. П. Филимонова, Сб. «Химия и практическое применение кремнеорганических соединений», т. 1, изд. ЦБТИ, Л., 1958, стр. 85.
24. Н. Н. Тишина, К. А. Андрианов, С. А. Голубцов, М. И. Кафыров, Р. Л. Дарашкевич, В. К. Бялко и В. В. Вавилов, Сб. «Химия и практическое применение кремнеорганических соединений», т. 1, изд. ЦБТИ, Л., 1959, стр. 91.
25. Г. Н. Мальнова, Е. П. Михеев, А. Л. Клебанский, С. А. Голубцов и Н. П. Филимонова, Докл. АН СССР **117**, 623 (1957).
26. Г. Н. Мальнова, Е. П. Михеев, А. Л. Клебанский и Н. П. Филимонова, Докл. АН СССР **123**, 693 (1958).
27. К. А. Андрианов, И. А. Зубков, В. А. Семенова и С. И. Михайлов, Ж. прикл. химии **32**, 883 (1959).
28. A. I. Barry, J. W. Gilkey, D. E. Hook, Industr. and Engng. Chem. **51**, 131 (1959).
29. М. Е. Долгая, Е. А. Чернышев, Ли Гуан-лиан, Сб. «Химия и практическое применение кремнеорганических соединений», т. 1, изд. ЦБТИ, Л., 1958, стр. 99.
30. Е. А. Чернышев, Ли Гуан-лиан и А. Д. Петров, Докл. АН СССР **127**, 808 (1959).
31. Е. А. Чернышев, Ли Гуан-лиан и А. Д. Петров, Автор свид. 124441, 1959.
32. Е. А. Чернышев, Coll. czech chem. commun. **25**, 2, 161 (1960).
33. А. Д. Петров, Е. А. Чернышев и Ли Гуан-лиан, Докл. АН СССР **132**, 1099 (1960).
34. P. Mohler, J. E. Sellers, пат. США 2598436; Chem. Abstrs. 3875 (1953).
35. Англ. пат. 782333; Chem. Abstrs. **52**, 3859 (1958).
36. А. Д. Петров, В. А. Пономаренко и Г. В. Одабашян, Докл. АН СССР **126**, 1009 (1959).
37. П. С. Санин и А. П. Петров, Ж. общ. химии **27**, 926 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 12

В. Н. ЗГОННИК, В. А. КРОПАЧЕВ, Н. И. НИКОЛАЕВ и Б. А. ДОЛГОПЛОСК

РЕАКЦИИ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С СОЛЯМИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

СООБЩЕНИЕ 4. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЛИТИЙЭТИЛА С ТРЕХХЛОРИСТЫМ ТИТАНОМ

Литературные данные о взаимодействии металлоорганических соединений с солями титана относятся, главным образом к реакциям алюминий [1, 2], магний- или литийорганических соединений [2—4] с производными четырехвалентного титана (галогенидами, алкоксипроизводными). По общепринятой схеме реакции, предложенной Джильманом [4], процесс включает несколько стадий, на каждой из которых происходит восстановление титановой соли

$$RM + TiX_4 \rightarrow RM \cdot TiX_4 \rightarrow MX + RTiX_3 \rightarrow R\cdot + TiX_3$$

Далее предполагается, что подобным же образом процесс может протекать до образования TiX_2 и металлического титана. К аналогичным выводам пришли Фридлендер и Оита [2], изучавшие взаимодействие литийэтила с четыреххлористым титаном.

В качестве одного из доказательств наличия радикальной стадии ряд исследователей принимает способность реакционной системы к инициированию полимеризации олефинов и диенов [2, 4, 5]. В предыдущей работе [6] нами были приведены результаты некоторых опытов по взаимодействию литийэтила с четыреххлористым титаном. В настоящем исследовании изучено взаимодействие литийэтила с кристаллической фиолетовой α-модификацией треххлористого титана в углеводородных средах. Реакция между указанными соединениями начинается уже при довольно низких температурах (—40°) и сопровождается изменением окраски осадка от фиолетовой до зеленой. Появление зеленой окраски раствора указывает на образование растворимых новых металлорганических соединений или их комплексов. При повышении температуры окраска изменяется до бурой и далее — до черной (образование восстановленных форм титана). Смешение раствора литийэтила с суспензией треххлористого титана при комнатной температуре приводит к сильно экзотермической реакции с выделением газообразных продуктов.

Образование осадков зеленого цвета при взаимодействии хлоридов титана с алюминийорганическими соединениями обычно связывается с появлением титаноорганических соединений [7, 8] трехвалентного титана. Проведенные нами предварительные опыты показали, что образовавшиеся осадки содержат металлорганические соединения, которые не удаляются при промывании продукта реакции органическими растворителями. При разложении промытого осадка водой или спиртом выделяются соответствующие количества этана, что может быть связано с наличием либо алкилгалогенидов титана, либо нерастворимого комплекса галогенида титана с литийэтилом.

Реакция взаимодействия изучалась нами при температурах 0, 20, 55 и 100° и при различных молярных соотношениях литийэтила и треххлористого титана. В предварительно прогретую при 250° в вакууме и заполненную азотом или аргоном ампулу вливали раствор литийэтила в октане или нонане, ампулу термостатировали и при перемешивании добавляли измельченный треххлористый титан. В некоторых опытах порядок прибавления реагентов был обратным — раствор литийэтила прибавляли к суспензии треххлористого титана в углеводороде. Газы, выделяющиеся при реакции, собирали в газометр или бюретку; реакционную смесь выдерживали при заданной температуре от 2 до 26 час., продували сухим азотом или аргоном и все газы собирали в тот же газометр. В ряде опытов ампулу центрифугировали, отделяли раствор декантацией, добавляли растворитель, вновь центрифугировали и определяли количество оставшегося в растворе литийэтила по этану, выделяющемуся при разложении раствора водой. Отдельно определялось количество и состав газа, выделяющегося при разложении отмытого осадка.

Таблица 1

Выход газов реакции и их состав

Номер опыта	Молярное отношение $LiC_2H_5/TiCl_3$	Температура °C	Выход % от теорет.	Состав газовой смеси %		
				этан	этилен	бутан
1	0,63	0	22	62	19	19
2	1,35	0	14	55	27	18
3	1,36	55	60	65	19	16
4	1,78	100	81	60	25	15
5	2,12	0	8	68	20	12
6	1,95	55	49	61	27	12
7	1,82	100	80	53	30	17
8	1,96	100	72	42	50	8
9	3,5	55	73	35	49	16
10	6,15	100	89	31	64	5
11	6,97	100	100	38	53	9

Из табл. 1 видно, что на состав газа реакции в большей степени влияет соотношение реагентов, чем температура реакции. При эквимолекулярных соотношениях и даже при соотношениях, близких к 2 : 1, в газе реакции преобладает этан, составляющий в среднем 56%; при соотношениях, больших чем 2 : 1, становится заметным увеличение количества этилена. В опытах со значительным преобладанием литийэтила (6 : 1; 7 : 1) количество этилена в газе превышает количество этана.

Выход газообразных продуктов увеличивается при повышении температуры реакции и при 100° приближается к количественному, считая на весь литийэтил, взятый в реакцию. Следует отметить, что даже при низкой температуре выделение газа проходит в течение нескольких минут. Но для завершения реакции смесь во всех случаях выдерживали длительное время (несколько часов). Как видно из табл. 1, выходы газов при низких температурах составляет 10—20%, и в составе газа преобладает этан. Отсюда можно было бы сделать вывод о том, что в этих опытах этилен, выделяющийся одновременно с этаном, частично полимеризуется. Однако в тех опытах, в которых после отделения газообразных продуктов производилось разложение реакционной смеси водой, было установлено, что при этом вся углеводородная часть выделяется в виде этана, и суммарный выход углеводородов оказывался близким или равным теоретическому. Так, например, в опыте 1, проведенном при 0°, 22% углеводородной части было выделено в виде газа реакции, а при разложении осадка найдено еще 78% в виде этана. В другом опыте газ реакции и газ разложения оставшейся реакционной смеси были собра-

ны вместе. В этом случае общий выход углеводородной части составил также почти 100%, считая на взятый в реакцию литийэтил. При этом газ содержал 83% этана, 12% этилена и 4% бутана.

Из сказанного следует, что в этих условиях не происходит полимеризации этилена, образующегося в результате реакции. При температуре 100° и выше приходится учитывать возможность термического разложения литийэтила [9]. Однако этот процесс протекает с несравненно меньшей скоростью, чем разложение литийэтила в комплексе с треххлористым титаном. Реакция взаимодействия треххлористого титана с литийэтилом происходит при температуре 100° почти мгновенно, в то время как термическое разложение литийэтила в тех же условиях протекает только на 25% за 14 час. Состав газов, образующихся в каждом из указанных случаев, приведен в табл. 2 для двух характерных опытов.

Таблица 2

Состав газообразных продуктов разложений литийэтила в нонане при 100°

Вещество	Продолжительность реакции час	Состав газа %			Выход углеводородов % (от взятого в реакцию LiC_2H_5)
		этан	этилен	бутан	
LiC_2H_5	14	15	70	15	25
$LiC_2H_5 + TiCl_3$	Очень быстро	31	64	5	89

Количество двуххлористого титана, образующегося при различных реакциях, обычно устанавливают [10, 11] по водороду, выделяющемуся при гидролизе осадка. Найдено, что реакция протекает по схеме

$$2Ti^{2+} + 2H_2O \longrightarrow 2\,Ti^{3+} + 2\,OH^- + H_2$$

Нами установлено, что при гидролизе продуктов, образующихся в результате реакции литийэтила с треххлористым титаном, выделяется такое количество водорода, которое в ряде случаев в несколько раз превосходит ожидаемое по стехиометрическому уравнению (если учитывать возможность образования водорода только за счет двуххлористого титана). При гидролизе осадка (водой или слабой соляной кислотой) он переходит в раствор, что прямо указывает на отсутствие в продуктах реакции металлического титана.

Другим источником водорода при реакции гидролиза осадка мог быть литийгидрид, образование которого возможно при распаде литийэтила по схеме

$$LiC_2H_5 \rightarrow LiH + CH_2{=}CH_2$$

Такой распад действительно имеет место, но при температурах выше 100°. Как уже отмечалось выше, в присутствии треххлористого титана

Таблица 3

Количество водорода, выделяющегося при гидролизе продуктов взаимодействия LiC_2H_5 с $TiCl_3$

Номер по пор.	Молярное соотношение $LiC_2H_5/TiCl_3$	Продолжительность реакции час.	Температура реакции °C	Количество водорода %	
				LiC_2H_5	$TiCl_3$
1	1,0	3	0	41	93
2	2,3	72	20	28	130
3	1,5	6	55	59	180
4	3,5	6	55	73	500
5	1,8	4	100	70	256
6	6,0	12	100	78	960

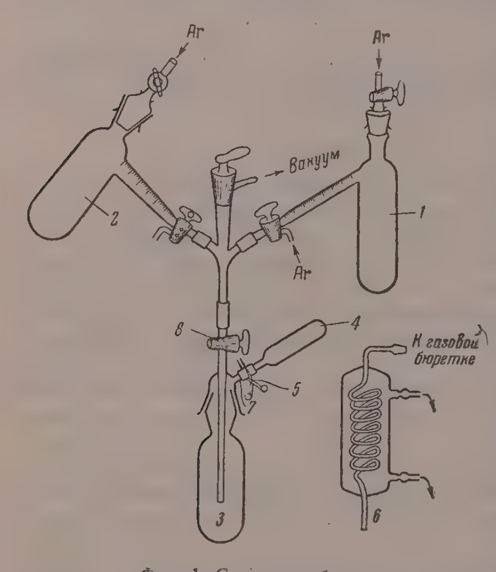
реакция разложения литийэтила идет значительно более энергично и при более низких температурах. При температурах 55 и 100° этот процесс протекает с большой скоростью, причем на 1 *М* треххлористого титана в наших опытах разлагалось до 7 *М* литийэтила (табл. 3).

Из приведенных данных следует сделать вывод о том, что галогениды титана катализируют разложение литийэтила в сторону образования гидрида лития и этилена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Литийэтил готовили по обычной методике в бензольном растворе в атмосфере аргона или азота из металлического лития и хлористого этила при 40°. Треххлористый титан получали из $TiCl_4$ восстановлением в токе водорода при 800—900° в трубке с силитовым стержнем. От образовавшейся кристаллической фиолетовой α-модификации треххлористого титана отгоняли избыток четыреххлористого титана в вакууме или отмывали его гексаном. Растворители: нонан, бензол, гексан очищали концентрированной серной кислотой, кипятили и перегоняли над натрием в атмосфере инертного газа.

Взаимодействие литийэтила с треххлористым титаном. Реакцию взаимодействия проводили в приборе, собранном по схеме, изображенной на фиг. 1. Ампулу *3* предварительно тренировали, прогревая ее до 250—300° при откачивании до 1—1,5 *мм* и затем, заполняя инертным газом, операцию повторяли 2—3 раза. Из сосуда *1* в ампулу *3* вливали бензольный раствор литийэтила (например 20 *мл* при концентрации 0,52 *М/л*), бензол отгоняли в вакууме через отросток *7* и к оставшемуся кристаллическому литийэтилу приливали из сосуда *2* отмеренное количество нонана или гексана. На отросток *7* в токе аргона надевали ампулку с треххлористым титаном и закрывали ее зажимом *5*. При закрытом кране *8* объединяли верхнюю часть прибора, и в токе аргона присоединяли небольшой змеевиковый холодильник *6*, соединенный с газовой бюреткой. Ампулу *3* с раствором литийэтила в нужном растворителе термостатировали, открывали кран *8* и зажим *5* и присыпали измельченный треххлористый титан. При этом немедленно начиналось выделение газа, раствор и осадок приобретали темно-зеленую окраску. Операция присыпания треххлористого титана занимала ~5 мин. Смесь выдерживали при заданной температуре до прекращения выделения газа. Затем приборчик продували аргоном, собирая газ в ту же бюретку.



Фиг. 1. Схема прибора:
1 — сосуд Шленка с литийэтилом; *2* — сосуд Шленка с нононом над Na; *3* — ампула-приборик; *4* — ампула для $TiCl_3$; *5* — зажим; *6* — змеевиковый холодильник; *7* — отросток; *8* — кран

Разложение продуктов реакции. После отделения газообразных продуктов реакции закрывали кран *8*, отъединяли холодильник *6* и газовую бюретку и присоединяли тройник, аналогичный использованному

ранее. В токе аргона снимали ампулу *4* и присоединяли холодильник *6* к отростку *7*. Через тройник и кран *8* приливали воду или слабую соляную кислоту. Выделяющиеся газы собирали и анализировали. В ряде опытов осадок предварительно промывали следующим образом. Сняв при продувании аргона через кран *8* верхнюю часть со шлифом с ампулы 3, закрывали ее и центрифугировали (4 тыс. об/мин, 30—40 мин.); раствор декантировали в специально приготовленную ампулу, добавляли свежую порцию растворителя, взбалтывали и повторяли центрифугирование. Промытый таким образом осадок обрабатывали водой, как описано выше. При попытках отделить осадок фильтрованием было установлено, что он настолько диспергирован, что не удерживается стеклянным пористым фильтром.

Термическое разложение литийэтила. Для разложения взято 19,7 *мл* литийэтила (0,52 *М/л*) в бензоле; бензол отогнан в вакууме и заменен н. нонаном. Ампула помещена в термостат при 98°. За 19 час. выделилось 49,6 *мл* газа (Н.Т.Д). Прибор продут аргоном, газ собран и анализирован. Найдено: C_2H_4 34,8 *мл*; C_2H_6 7,3 *мл*; C_4H_{10} 7,5 *мл*. Оставшаяся смесь разложена слабой соляной кислотой, в выделившемся газе найдено: H_2 32,5 *мл*, C_2H_6 156 *мл*. При пересчете установлено, что таким образом учтено 93% всей углеводородной части взятого в реакцию литийэтила.

Газовый анализ проводился: 1) методами газожидкостной хроматографии; 2) поглощением этилена раствором сернокислой ртути или бромной водой; сжиганием водорода над палладием на асбесте, а углеводородов — над окисью меди.

ВЫВОДЫ

1. Литийэтил взаимодействует с треххлористым титаном при низких температурах с образованием этана, этилена и бутана, причем состав газа определяется соотношением реагирующих компонентов.

2. Галогениды титана катализируют разложение литийэтила на этилен и гидрид лития.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступило
11.VII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. D. F. Herman, W. K. Nelson, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 3877 (1953).
2. H. N. Friedlender, K. Oita, Industr. and Engng. Chem. **49**, 11, 1885 (1957).
3. G. Natta, J. Pasquon, E. Giachetti, Angew. Chemie **69**, 213 (1957).
4. H. Gilman, R. G. Jones, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 1243 (1940); J. Organ. Chem. **10**, 505 (1945); Ван Фо-сун, Б. А. Долгоплоск, Б. Л. Ерусалимский, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 469.
5. C. D. Nenitzescu, J. Giresicahuch, A. Huch, Angew. Chemie **68**, 438 (1956).
6. В. А. Кропачев, Б. А. Долгоплоск, И. М. Геллер и М. Н. Зеленина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 1044.
7. D. S. Breslow, N. R. Newburg, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 5072 (1957).
8. G. Wilkinson, J. M. Birmingam, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 4281 (1957).
9. K. Ziegler, Brennstoff-Chemie **33**, 193 (1952).
10. С. Ф. Белов и Д. Н. Иванова, Заводск. лаборатория **12**, 1415 (1956).
11. D. F. Herman, W. K. Nelson, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 3882 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 12

И. Л. КНУНЯНЦ и Ю. А. ЧЕБУРКОВ

НЕНАСЫЩЕННЫЕ КИСЛОТЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ТРИФТОРМЕТИЛЬНЫЕ ГРУППЫ

СООБЩЕНИЕ 1. ПОЛЯРИЗАЦИЯ ДВОЙНОЙ СВЯЗИ В β,β-ДИТРИФТОРМЕТИЛАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЕ

β, β-дитрифторметилакриловая кислота (I), полученная при изомеризации β, β-дитрифторметил-β-пропиолактона [1], легко этерифицируется этанолом, давая соответствующий сложный эфир (II)

$$\underset{\text{(I)}}{(CF_3)_2C{=}CH{-}COOH} \xrightarrow{C_2H_5OH} \underset{\text{(II)}}{(CF_3)_2C{=}CH{-}COOC_2H_5}$$

Как кислота, так и ее эфир при нагревании с раствором щелочи минерализуются с потерей атомов фтора, однако в кислой среде, в жестких условиях (200°, под давлением), удалось осуществить присоединение воды к кислоте (I). При этом была получена β, β-дитрифторметил-α-оксипропионовая кислота (III), которая по своим свойствам отличается от β-оксикислоты, описанной ранее [1]

$$(CF_3)_2C{=}CH{-}COOH + H_2O \xrightarrow{H^+} \underset{\text{(III)}}{(CF_3)_2CH{-}\underset{OH}{\underset{|}{CH}}{-}COOH}$$

В отличие от воды аммиак присоединяется к эфиру (II) в мягких условиях, при —80°, давая при этом этиловый эфир гексафторвалина (IV)

$$(CF_3)_2C{=}CH{-}COOC_2H_5 + NH_3 \longrightarrow \underset{\text{(IV)}}{(CF_3)_2CH{-}\underset{NH_2}{\underset{|}{CH}}{-}COOC_2H_5}$$

Строение его было доказано омылением в кислой среде и превращением полученного гексафторвалина (V) в α-оксикислоту (III)

$$(CF_3)_2CH{-}\underset{NH_2}{\underset{|}{CH}}{-}COOC_2H_5 \xrightarrow{H^+} \underset{\text{(V)}}{(CF_3)_2CH{-}\underset{NH_2}{\underset{|}{CH}}{-}COOH} \xrightarrow{HNO_2} (CF_3)_2CH{-}\underset{OH}{\underset{|}{CH}}{-}COOH$$

Из сложного эфира гексафторвалина (IV) не удается получить амид гексафторвалина при действии аммиака. Во всех случаях (аммиак в эфире, спирте, воде, жидкий аммиак) происходит минерализация и удаление атомов фтора из молекулы.

Амид гексафторвалина (VIII) был получен из хлорангидрида β, β-дитрифторметилакриловой кислоты, причем в то время как анилин и пиперидин реагируют с хлорангидридом, давая амиды β, β-дитрифторметилакриловой

кислоты (VI) и (VII), аммиак при этом еще и присоединяется по двойной связи

$$(CF_3)_2C{=}CH{-}COCl \xrightarrow{C_6H_5NH_2} (CF_3)_2C{=}CH{-}CONHC_6H_5 \qquad (VI)$$

$$(CF_3)_2C{=}CH{-}COCl \xrightarrow{C_5H_{11}N} (CF_3)_2C{=}CH{-}CONC_5H_{10} \qquad (VII)$$

$$(CF_3)_2C{=}CH{-}COCl \xrightarrow{NH_3} (CF_3)_2CH{-}CH(NH_2){-}CONH_2 \qquad (VIII)$$

Строение амида (VIII) было доказано превращением в α-оксикислоту (III) при действии азотистой кислоты

$$(CF_3)_2CH{-}CH(NH_2){-}CONH_2 \xrightarrow{HNO_2} (CF_3)_2CH{-}CH(OH){-}COOH$$

Как было показано ранее, пиперидин в отличие от аммиака замещает атом фтора в трифторметильной группе, в фенилперфторизобутилене [2]

$$(CF_3)_2C{=}CF{-}C_6H_5 + NC_5H_{11} \longrightarrow C_5H_{10}N{-}CF_2(CF_3)C{=}CF{-}C_6H_5$$

В случае эфира β, β-дитрифторметилакриловой кислоты не происходит замещения в трифторметильной группе и пиперидин, так же как и аммиак присоединяется по кратной связи с образованием этилового эфира β, β-дитрифторметил-α-*N*-пиперидилпропионовой кислоты (IX)

$$(CF_3)_2C{=}CH{-}COOC_2H_5 + NC_5H_{11} \longrightarrow (CF_3)_2CH{-}CH(N{-}C_5H_{10}){-}COOC_2H_5 \qquad (IX)$$

Строение эфира (IX) наряду с аналогией строения продуктов присоединения аммиака и воды подтверждается легким удалением всех атомов фтора при щелочном гидролизе

$$(CF_3)_2CH{-}CH(NC_5H_{10}){-}COOC_2H_5 + 8NaOH \longrightarrow NaOOC{-}CH_2{-}CH(NC_5H_{10}){-}COONa + C_2H_5OH + 6NaF + 3H_2O + CO_2$$

Легкое омыление в присутствии оснований трифторметильной группы, связанной с насыщенным атомом углерода, имеющим хотя бы один достаточно подвижный атом водорода, широко известно в литературе. Так, например, легко омыляется фтор в диарилтрифторэтанах $(Ar)_2CH{-}CF_3$ [3], в этиловом эфире α-трифторметилпропионовой кислоты $(CF_3)(CH_3)CH{-}COOC_2H_5$ [4].

В то же время трифторметильная группа оказывается прочной и не омыляется в соединениях, где атом водорода в α-положении либо отсутствует как в диарилокситрифторметилметанах $(Ar)_2C(OH){-}CF_3$ [5] и в α-окси-α-трифтор-

метилпропионовой кислоте $\begin{matrix}CF_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C(OH)\!-\!COOC_2H_5$, либо подвижность его уменьшена подачей электронов соседней группой, как в трифторизобутиловом спирте или трифторизобутиламине $\begin{matrix}CF_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH\!-\!CH_2OH$, $\begin{matrix}CF_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH\!-\!CH_2NH_2$ [4].

Поэтому предложенный Мак-Би для подобных соединений механизм омыления трифторметильной группы включает первичную атаку аниона с отрывом протона в α-положении [4]

$$CF_3\!-\!CH\!< + \bar{A} \longrightarrow CF_3\!-\!\bar{C}\!< \xrightarrow{-\bar{F}} CF_2\!=\!C\!< \xrightarrow{\bar{A}} A\!-\!CF_2\!-\!\bar{C}\!< \text{ и т. д.}$$

Минерализация фтора при действии аммиака или щелочи на эфиры β,β-дитрифторметилакриловой кислоты и гексафторвалина, кислоты: β,β-дитрифторметилакриловую и β,β-дитрифторметил-α-оксипропионовую — все это является косвенным подтверждением такого порядка присоединения воды, аммиака и пиперидина к β,β-дитрифторметилакриловой кислоте и ее эфиру, при котором водород оказывается в α-положении к трифторметильным группам.

В 1953—1956 гг. было изучено присоединение воды, аммиака и бромистого водорода к γ,γ,γ-трифторкротоновой кислоте и ее эфиру [6, 7, 8]. Оказалось, что при конкурирующем влиянии на двойную связь двух электроноакцепторных групп (трифторметильной и карбоксильной) последняя оказывается сильнее, что и определяет направление присоединения к трифторкротоновой кислоте

$$CF_3\!-\!\overset{\oplus}{C}H\!=\!\overset{\ominus}{C}H\!-\!COOH$$

Электронное смещение в трифторкротоновой кислоте может быть изображено валентными структурами (А), отражающими электромерный эффект карбоксильной группы

$$CF_3\!-\!CH\!=\!CH\!-\!\underset{+}{\overset{\bar{O}}{C}}\!-\!OH \longleftrightarrow CF_3\!-\!\overset{+}{C}H\!-\!CH\!=\!\overset{\bar{O}}{C}\!-\!OH \qquad (А)$$

При оценке влияния трифторметильной группы необходимо учитывать как мощный индуктивный эффект (Б), так и гиперконъюгацию с участием фтора (В) [9, 10]

$$\bar{C}F_3\ \overset{+}{C}H\!=\!CH\!-\!COOH \longleftrightarrow CF_3\ \ :CH\!-\!\overset{+}{C}H\!-\!COOH \qquad (Б)$$

$$\overset{+}{F}\!=\!\overset{\bar{F}}{C}F\!-\!CH\!=\!CH\!-\!COOH \longleftrightarrow F\!-\!\overset{\bar{F}}{C}F\!=\!CH\!-\!\overset{+}{C}H\!-\!COOH \qquad (В)$$

В случае фтора гиперконъюгация должна иметь гораздо большее значение, чем в случае водорода вследствие высокой электроотрицательности фтора, но меньшее значение, чем в случае хлора вследствие большой прочности и малой поляризуемости связи C—F. Именно этим объясняется кажущееся противоречие в поведении трихлорметильной группы. Известно, что индуктивный эффект трихлорметильной группы меньше индуктивного эффекта трифторметильной (трихлоруксусная кислота слабее трифторуксусной), однако изученное Несмеяновым, Фрейдлиной и Захаркиным направление присоединения бензола к трихлоркротоновой кислоте (II) оказалось противоположным направлению присоединения аммиака и бромистого водорода к трифторкротоновой кис-

лоте, что указывало, казалось бы, на противоположное направление поляризации двойной связи в этом соединении

$$CCl_3-\overset{\ominus}{C}H=\overset{\oplus}{C}H-COOH+C_6H_6\xrightarrow{AlCl_3}CCl_2=CH-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{C}H}-COOH+HCl$$

Однако этот факт, возможно, объясняется тем, что электромерному эффекту карбоксила противодействует также динамический индуктомерный (—*Id*) эффект трихлорметильной группы, проявляющийся в аллильной перегруппировке; иными словами, в трехлоркротоновой кислоте валентные структуры типа (В) важнее, чем структуры типа (Б):

$$\underset{(Б)}{\bar{C}Cl_3\ \ :CH-\overset{+}{C}H-COOH}\qquad\qquad \underset{(В)}{\bar{C}l\ \ CCl_2=CH-\overset{+}{C}H-COOH}$$

И, наоборот, отсутствие продуктов аллильной перегруппировки в реакциях присоединения к трифторкротоновой кислоте указывает на то, что в данном случае валентные структуры типа (Б) могут иметь преимущественное значение.

В случае β,β-дитрифторметилакриловой кислоты влиянию карбоксила противодействуют не одна, а две трифторметильные группы. Оказывается, что при этом направление поляризации двойной связи по сравнению с трифторкротоновой кислотой меняется на обратное, и смещение электронов в β,β-дитрифторметилакриловой кислоте может быть изображено структурами (Г) или (Д), в соответствии с двумя механизмами влияния трифторметильной группы

$$\bar{C}F_3\ \underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{\overset{+}{C}}}=CH-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-OH\longleftrightarrow \bar{C}F_3\ \ :\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{C}}-\overset{+}{C}H-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-OH\underset{(Г)}{\longleftrightarrow}\bar{C}F_3\ \ :\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{C}}-CH=\overset{\displaystyle +O}{\overset{|}{C}}-OH\longleftrightarrow$$

$$\longleftrightarrow CF_3-\underset{\displaystyle \bar{C}F_3}{\overset{+}{C}}=CH-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-OH\ \text{и т. д.}$$

$$\overset{+}{F}=\overset{\displaystyle \bar{F}}{CF}-\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{C}}=CH-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-OH\longleftrightarrow F-\overset{\displaystyle \bar{F}}{CF}=\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{C}}-\overset{+}{C}H-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-OH\underset{(Д)}{\longleftrightarrow}F-\overset{\displaystyle \bar{F}}{CF}=\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{C}}-CH=\overset{\displaystyle \overset{+}{O}}{\overset{|}{C}}-OH\longleftrightarrow$$

$$\longleftrightarrow \bar{F}\overset{\displaystyle +F}{\overset{\|}{C}F}-\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{C}}=CH-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-OH\ \text{и т. д.}$$

Истощение двойной связи трифторметильными группами препятствует подаче электронов в сторону карбоксила, а поэтому реакции электрофильного присоединения, начинающиеся с атаки протоном кислорода карбонильной группы, должны быть сильно затруднены, что и наблюдается в действительности при присоединении воды в кислой среде.

С другой стороны, понижение электронной плотности двойной связи вследствие влияния карбоксила делает атом фтора в трифторметильной группе значительно менее подвижным, чем в случае фенил- и алкилперфторизобутиленов, где увеличение электронной плотности двойной связи электронoподающим заместителем облегчает уход фтора в виде аниона

$$\overset{-}{F}\;\overset{+}{C}F_2{-}\underset{}{\overset{CF_3}{\overset{|}{C}}}{=}CF{-}C_6H_4 \longleftrightarrow \overset{-}{F}\;CF_2{=}\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}{-}CF{=}\overset{+}{C_6H_4} \longleftrightarrow$$

$$\longleftrightarrow \overset{-}{F}\;CF_2{=}\overset{CF_3}{\overset{|}{C}}{-}CF{=}C_6H_4{+} \text{ и т. д.}$$

Отсутствие продуктов аллильной перегруппировки при нуклеофильном присоединении к β,β-дитрифторметилакриловой кислоте и ее эфиру указывает на то, что в данном случае, как и в случае трифторкротоновой кислоты, значительный вес имеет структура (Г), учитывающая индуктивный ($-I_s$) эффект трифторметильной группы.

Приведенное объяснение не является единственно возможным, поскольку при этом совершенно не учитывались пространственные факторы, которые могут иметь большое значение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Этиловый эфир β,β-дитрифторметилакриловой кислоты (II). Получен обычным образом из кислоты (I) и абсолютного спирта в присутствии концентрированной H_2SO_4 с выходом 81%; т. кип. 128° (747 *мм*); n_D^{20} 1,3414; d_4^{20} 1,3525; найдено *MR* 36,72. $C_7F_6H_6O_2$. Вычислено *MR* 36,55 при AR_F 1,24. Найдено: C 36,03; H 2,67; F 47,77%. Вычислено: C 35,60; H 2,54; P 48,20%.

β,β-Дитрифторметил-α-оксипропионовая кислота (III). В стеклянную ампулу помещались 1 *г* кислоты (I) и 2 *мл* 0,15%-ной серной кислоты, и смесь нагревалась 10 час. при 190—200°, раствор фильтровался и экстрагировался эфиром. После испарения эфира получено 0,6 *г* (55%) кристаллов. Перекристаллизация из CCl_4 дала кислоту с т. пл. 99,5—99,8°. Найдено: C 27,02; H 1,74; F 50,51%. $C_6F_6H_4O_3$. Вычислено: C 26,50; H 1,77; F 50,40%.

0,42 *г* аминоэфира (IV) кипятились с 2 *мл* 30%-ной серной кислоты до тех пор, пока при охлаждении не перестали выпадать кристаллы сульфата аминоэфира, который не растворим в воде. Затем раствор диазотировался обычным образом и отслоившаяся при этом жидкость (0,17 *г*) отделялась. После экстракции и испарения эфира получено 0,17 *г* (47%) кислоты, идентичной полученной в предыдущем опыте; т. пл. 100,5—101°.

Этиловый эфир гексафторвалина (IV). В колбу, содержащую 4,94 *г* (0,02 *M*) эфира (II) в 10 *мл* абсолютного эфира при —80°, пропускался аммиак. Раствор фильтровался и после отгонки эфира остаток 2 раза перегонялся в вакууме. Получено 4,26 *г* (80%) (IV) с т. кип. 77,0—77,2° (20 *мм*); n_D^{20} 1,3592; $d^{20}{}_4$ 1,410; найдено *MR* 39, 52, $C_7F_6H_9O_2N$. Вычислено *MR* 39,72 при AR_F 1,12. Найдено: C 33,05; H 3,58; F 45,14%. Вычислено: C 33,20; H 3,56; F 45,01%.

Хлоргидрат не растворим в воде, т. пл. 184° (с разложением); очищался возгонкой. Найдено: Cl 12,20; N 4,86%. $C_7F_6H_{10}O_2NCl$. Вычислено: Cl 12,26; N 4,84%. После омыления небольшой пробы эфира 0,1 *N* KOH и нейтрализации по лакмусу раствор окрашивается нингидрином.

1,46 *г* эфира (II) при встряхивании с концентрированным NH_4OH при 0° в течение 8 час. с последующей экстракцией, высушиванием и перегонкой дали 1 *г* (64%) эфира (IV) с т. кип. 77—79° (20 *мм*).

Гексафторвалин (V). Получен с выходом 91% кипячением эфира (IV) с 20%-ной соляной кислотой в течение 10 час., с последующим упариванием раствора досуха и перекристаллизацией остатка из спирта; т. пл. 204° с разложением; эквивалент нейтрализации: найден 219; вычислен 211. Найдено C 26,71; H 2,35; F 49,93; N 6,15%. $C_5F_6H_5O_2N$. Вычислено: C 26, 70; H 2,21; F 50,63; N 6,22%.

Анилид β,β-дитрифторметилакриловой кислоты (IV). Получен с выходом 95% из хлорангидрида * и анилина при —80°; т. пл. 114—114,5° (из CCl_4). Найдено: C 46,74; H 2,67; F 39,93; N 5,03%. $C_{11}F_6H_7ON$. Вычислено: C 46,64; H 2,47; F 40,28; N 4,96%.

Пиперидид β,β-дитрифторметилакриловой кислоты (VII). Получен с выходом 56% из хлорангидрида и пиперидина; т. пл. 44,5—45° (из н. гексана). Найдено: C 43,64; H 3,99; F 41,84; N 5,28%. $C_{10}F_6H_{11}ON$. Вычислено: C 43,63; H 4,00; F 41,4; N 5,09%.

Амид гексафторвалина (VIII). Получен с выходом 66% из хлорангидрида и аммиака в эфире при 0°; т. пл. 61,5—63° (из CCl_4). Найдено: C 26,72; H 2,67; F 50,97; N 12,36%. $C_5F_6H_6ON_2$. Вычислено: C 26,78; H 2,67; F 50,89; N 12,54%. 0,28 *г* амида (VIII) диазотировались при 0° в 40%-ной серной кислоте. Раствор отделялся от масла и экстрагировался эфиром. После испарения эфира получено 90 *мг* (30%) кислоты (III); т. пл. 97,5—100°.

Этиловый эфир β,β-дитрифторметил-α-N-пиперидилпропионовой кислоты (IX). К раствору 10,1 *г* (0,043 *М*) эфира (II) в 80 *мл* абсолютного эфира при 0° приливалось по каплям 7,6 *г* (0,089 *М*) пиперидина. На другой день раствор сливался с осадка, эфир и избыток пиперидина удалялись в вакууме. Остаток перегонялся, дав 9,9 *г* (72%) кристаллов; т. пл. 26,5—27,5° (из спирта). Найдено: C 45,33; H 5,44; F 35,36; N 4,38%. $C_{12}F_6H_{17}O_2N$. Вычислено: C 44,86; H 5,29; F35,51; N 4,35%.

Омыление эфира (IX). 0,5618 *г* эфира (XI) кипятились с обратным холодильником в течение 5 час. с 20 *мл* спиртовой NaOH, содержащей в 1 *мл* 0,07314 *г* щелочи. Раствор переносился в колбу и на 100 *мл* доводился водой до метки. На титрование 5 *мл* полученного раствора пошло 6,2 *мл* 0,1 *N* H_2SO_4, на титрование 1 *мл* раствора пошло 4,50 *мл* 0,025 *N* Th $(NO_3)_2$; $K = 0{,}9878$. По этим данным рассчитано: на 1 *М* эфира (V) затрачено 7,849 *М* NaOH и при этом выделилось 6,300 *г* ионов фтора.

ВЫВОДЫ

Осуществлено присоединение к β,β-дитрифторметилакриловой кислоте и ее эфиру воды, аммиака и пиперидина, приводящее к получению α-замещенных β,β-дитрифторметилпропионовых кислот. Это указывает на обратное направление поляризации двойной связи в β,β-дитрифторметилакриловой кислоте по сравнению с трифторкротоновой кислотой.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
2.VII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Л. Кнунянц и Ю. А. Чебурков, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 678.
2. И. Л. Кнунянц и Л. С. Герман, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 221.
3. R. Mechoulam, S. Cohen, H. Kaluszyner, J. Organ. Chem. **21**, 801 (1956).
4. M. Buxton, M. Stacey, J. Tatlow, J. Chem. Soc. **1954**, 366.
5. A. Kaluszyner, B. Reuter, E. Bergmann, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 4165 (1955).
6. H. Walborsky, M. Schwarz, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 3241 (1953).
7. H. Walborsky, M. Baum, J. organ. Chem. **21**, 539 (1956).
8. E. McBee, O. Pierce, W. Smith, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 3722 (1954).
9. R. Haszeldine, J. Chem. Soc. **1952**, 3490.
10. E. McElhill, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 408 (1950).
11. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и Л. И. Захаркин, Докл. АН СССР **111**, 114 (1956).

* О получении хлорангидрида β, β-дитрифторметилакриловой кислоты см. следующее сообщение.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 12

И. Л. КНУНЯНЦ и Ю. А. ЧЕБУРКОВ

НЕНАСЫЩЕННЫЕ КИСЛОТЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ТРИФТОРМЕТИЛЬНЫЕ ГРУППЫ

СООБЩЕНИЕ 2. СВОБОДНО-РАДИКАЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ БРОМИСТОГО ВОДОРОДА К β,β-ДИТРИФТОРМЕТИЛАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЕ

В предыдущей работе сообщалось об ионном присоединении к β,β-дитрифторметилакриловой кислоте (I) аммиака, воды и пиперидина [1]

$$(CF_3)_2C{=}CH{-}COOR + HX \rightarrow (CF_3)_2CH{-}\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}{-}COOR,$$

где $R{=}H$, C_2H_5; $X{=}OH$, NH_2, NC_5H_{10}.

Сухой бромистый водород, как в условиях, способствующих радикальной реакции, так и без инициатора (в присутствии ингибитора), присоединяется к кислоте (I), давая с высоким выходом только один продукт β,β-дитрифторметилмонобромпропионовую кислоту (II)

$$\underset{(I)}{(CF_3)_2C{=}CH{-}COOH} + HBr \rightarrow \underset{(II)}{C_5F_6H_3O_2Br}$$

Механизм реакции, очевидно и в присутствии ингибитора, является радикальным, так как в этом случае требуется высокая температура, при которой возможен термический распад бромистого водорода на свободные радикалы [2].

Для доказательства строения бромкислоты (II) была предпринята попытка заменить на бром гидроксильную группу в этиловом эфире α,α-дигидроперфтор-β-оксиизовалериановой кислоты (III), полученном нами ранее [3]. Оказалось, что этот эфир реагирует с трехбромистым фосфором только в таких жестких условиях (в запаянной ампуле при 190°), при которых в результате его дегидратации получается β,β-дитрифторметилакриловая кислота, ее эфир (IV) и бромкислота (II)

$$\underset{(III)}{(CF_3)_2\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}{-}CH_2{-}COOC_2H_5} + {}^1/_3PBr_3 \longrightarrow \underset{(IV)}{(CF_3)_2C{=}CH{-}COOC_2H_5} + HBr + {}^1/_3P(OH)_3$$

$$(CF_3)_2C{=}CH{-}COOC_2H_5 + {}^1/_3P(OH)_3 \longrightarrow (CF_3)_2C{=}CH{-}COOH + {}^1/_3(C_2H_5O)_3P$$

$$(CF_3)_2C{=}CH{-}COOH + HBr \longrightarrow (II)$$

$${}^1/_3(C_2H_5O)_3P \longrightarrow CH_2{=}CH_2 + {}^1/_3P(OH)_3$$

Аналогично трехбромистому фосфору реагирует с эфиром оксикислоты (III) и хлористый тионил в присутствии пиридина. α, α-Дигидроперфтор-β-оксиизовалериановая кислота при реакции с одним молем хлористого тионила дегидратируется, давая, β, β-дитрифторметилакриловую кислоту, а с двумя молями хлористого тионила или пятихлористого фосфора получается хлорангидрид β, β-дитрифторметилакриловой кислоты (V), идентичный полученному из кислоты (I) и хлористого тионила

$$(CF_3)_2C(OH){-}CH_2{-}COOH \xrightarrow{1\,M\,SOCl_2} (CF_3)_2C{=}CH{-}COOH \xrightarrow{SOCl_2} (CF_3)_2C{=}CH{-}COCl$$

$$(CF_3)_2C(OH){-}CH_2{-}COOH \xrightarrow[\text{или } PCl_5]{2\,M\,SOCl_2} (CF_3)_2C{=}CH{-}COCl \quad (V)$$

Отщепление воды от эфира оксикислоты (III) хлористым тионилом в сравнительно мягких условиях является не совсем обычной реакцией, так как широко известны факты трудной дегидратации соединений общей формулы

$$R_F{-}\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle R}{C}}{-}CH_2{-}R'$$

Так, например, α-пентафторэтилизопропиловый спирт дегидратируется над пятиокисью фосфора только при 275° [4], этиловый эфир α, α-дегидроперфтор-β-оксиизовалериановой кислоты не отщепляет воду при нагревании с пятиокисью фосфора до 280° [5], 1, 1, 1-трифтороктанол-2 не удалось дегидратировать над окисью алюминия при 350° и пятиокисью фосфора при 253° [6]. Таким образом, попытки заменить гидроксильную группу на галоид в α, α-дигидроперфтор-β-оксиизовалериановой кислоте и ее эфире оказались безрезультатными.

Другой способ введения галоида в β-положение к карбоксилу — действие на β, β-дитрифторметил-β-пропиолактон пятихлористого фосфора — также привел к получению хлорангидрида β, β-дитрифторметилакриловой кислоты

$$(CF_3)_2\underset{O\text{——}C=O}{C\text{——}CH_2} + PCl_5 \longrightarrow (CF_3)_2C{=}CH{-}COCl + HCl + POCl_3$$

в то время, как не содержащие фтора β-лактоны при этой реакции дают замещенную β-хлорпропионовую кислоту [7]

$$\underset{O\text{—}C=O}{CH_2CH_2} + PCl_5 \rightarrow CH_2Cl{-}CH_2{-}COCl + POCl_3$$

Строение бромкислоты (II) было доказано омылением галоида при 135° водой в запаянной ампуле. При этом была получена β, β-дитрифторметил-α-оксипропионовая кислота (VI), идентичная описанной в предыдущем сообщении [1]

$$C_5F_6H_3O_2Br + H_2O \longrightarrow (CF_3)_2{=}CH{-}\underset{\displaystyle OH}{CH}{-}COOH + H_2O \quad (VI)$$

Таким образом, продукт присоединения бромистого водорода к β,β-дитрифторметилакриловой кислоте имеет строение β,β-дитрифторметил-α-бромпропионовой кислоты

$$(II) \rightarrow (CF_3)_2CH-CHBr-COOH$$

β,β-Дитрифторметилакриловая кислота в этих условиях с водным бромистым водородом не реагирует и это доказывает, что омыление идет не через предварительное отщепление бромистого водорода и последующее присоединение воды

$$(CF_3)_2C{=}CH-COOH + HBr \xrightarrow{H_2O} \text{не реагирует.}$$

При омылении в щелочной среде происходит минерализация фтора, что является косвенным подтверждением указанного порядка присоединения бромистого водорода.

Присоединение бромистого водорода к β, β-дитрифторметилакриловой кислоте является радикальным процессом; реакция катализируется перекисью и ультрафиолетовым облучением и ингибируется гидрохиноном. Из двух возможных промежуточных радикалов A и B, получающихся при атаке бромрадикалом двойной связи кислоты, свободный радикал A является более устойчивым

$$HBr \longrightarrow H\cdot + Br\cdot$$

$$Br\cdot + (CF_3)_2C{=}CH-COOH \longrightarrow \begin{cases} (CF_3)_2\dot{C}-CHBr-COOH & A \\ (CF_3)_2CBr-\dot{C}H-COOH & B \end{cases}$$

Это согласуется с данными о большой устойчивости фторсодержащих третичных радикалов по сравнению с вторичными и первичными [8, 9].

Таким образом, разветвление углеродной цепи стабилизирует радикал A в большей степени, чем резонанс между двумя структурами B_1 и B_2.

$$\underset{B_1}{(CF_3)_2CBr-\dot{C}H-COOH} \longleftrightarrow \underset{B_2}{(CF_3)_2CBr-CH{=}C(\dot{O})-OH}$$

стабилизирует радикал B.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

β,β-Дитрифторметил-α-бромпропионовая кислота (II). В кварцевую ампулу запаивалось 3,87 *г* (0,0185 *М*) кислоты (I), 2,5 *г* (0,031 *М*) бромистого водорода и 0,02 *г* перекиси бензоила, и смесь облучалась ультрафиолетовым светом при температуре 40° в течение 12 час. Получено 5,21 *г* кислоты (97%); т. пл. 67—68° (из гексана). Найдено: C 21,16; H 1,01; F 38,76%. $C_5F_6H_3O_2Br$. Вычислено: C 20,8; H 1,04; F 39,40%. Эквивалент нейтрализации: найден 282; вычислен 289.

В контрольном опыте без перекиси, оставлявшемся в темноте при 40°, выделена исходная кислота (I).

В стеклянную ампулу в атмосфере азота помещалось 3,92 *г* (0,0188 *М*) свежеперегнанной в токе азота над гидрохиноном кислоты

(I), 1,92 *г* (0,0237 *М*) бромистого водорода и 0,03 *г* гидрохинона. Ампула охлаждалась жидким азотом и откачивалась до давления 0,1 *мм* рт. ст., затем запаивалсь и нагревалась при 100° в течение 10 час. (при 50° реакция не идет). Выделено 5,44 *г* (выход количественный) кислоты (II), идентичной полученной в первом опыте.

Реакция этилового эфира α,α-дигидроперфтор-β-оксиизовалериановой кислоты с трехбромистым фосфором. В запаянной ампуле нагревалось 8,4 *г* (0,033 *М*) эфира (III) и 5,14 *г* (0,019 *М*) PBr_3 при 180—190° в течение 16 час. до тех пор, пока слой трехбромистого фосфора полностью не исчез. При вскрытии ампулы выделялся газ, обесцвечивавший бромную воду и раствор перманганата. Жидкость сливалась с твердого осадка и обрабатывалась бикарбонатом. Оставшееся масло бралось в эфир, высушивалось и фракционировалось на колонке. Получено 2,03 *г* (26%) эфира (IV), т. кип. 127—128° (746 *мм*); n^{D20} 1,3400, идентичного описанному ранее [1]. Выпавшая при подкислении бикарбонатного раствора кислота перекристаллизовывалась из н.гексана, дав 2 *г* (21%) кислоты (II) с т. пл. 66—67°. Из маточника после перегонки получено 1,9 *г* (27%) кислоты I, т. кип. 159—163° (751 *мм*), идентичной описанной ранее [3].

Этиловый эфир β, β-дитрифторметилакриловой кислоты (IV). В колбе с обратным холодильником при 100° в течение 7 час. нагревалось 20,83 *г* 0,082 *М*) эфира (III) и 13,3 *г* (0,110 *М*) хлористого тионила в 30 *мл* сухого пиридина. По окончании нагревания жидкость разбавлялась эфиром и после промывки, высушивания и перегонки получено 7,85 *г* (40%) эфира (IV), т. кип. 127 — 129°; n_D^{20} 1,3405.

Хлорангидрид β, β-дитрифторметилакриловой кислоты (V). Получен с выходом 86% из кислоты (I) и хлористого тионила в присутствии каталитического количества пиридина, не реагирует с водой и медленно гидролизуется раствором соды (10 *г* растворились в 20%-ном растворе Na_2CO_3 в течение месяца). Т. кип. 85,3 — 85,5° (741 *мм*); n_D^{20} 1,3421; d_4^{20} 1,536; найдено *MR* 31,09. C_5F_6HOCl. Вычислено *MR* 30,81 при AR_F 1,24. Найдено: C 26,96; H 0,50; F 49,93%. Вычислено: C 26,4; H 0,44; F 50,3%.

При применении треххлористого фосфора требуется нагревание при 140° в течение 8 час; выход при этом падает до 66%.

Для получения из α, α-дигидроперфтор-β-оксиизовалериановой кислоты в колбе с обратным холодильником нагревались при 80° в течение 6 час. 11,11 *г* (0,049 *М*) оксикислоты, 11,5 *г* (0,097 *М*) хлористого тионила и 0,5 *мл* пиридина. При перегонке смеси получено 7,3 *г* (65%) хлорангидрида (V) с т. кип. 80 — 86°. Анилид имеет т. пл. 111 — 113° и идентичен описанному в предыдущем сообщении [1].

При эквимолекулярном соотношении оксикислоты и хлористого тионила с выходом 60% получена кислота (I) с т. кип. 155 — 157°.

При применении 2 *М* PCl_5 на 1 *М* оксикислоты выход (V) составляет 44%.

Для получения из β,β-дитрифторметил-β-пропиолактона в запаянной ампуле при 160—180° нагревалось 21 *г* (0,1 *М*) лактона и 23 *г* (0,11 *М*) PCl_5 до тех пор, пока весь PCl_5 не растворился (~30 час.); затем смесь фракционировалась на колонке. При этом было получено: 1) т. кип. 69—70°, 3,8 *г* азеотропной смеси, состоящей на 50% из хлорангидрида (V) и 50% из PCl_3. При охлаждении до —80° расслаивается, а после гидролиза дает фосфористую кислоту, обнаруженную по восстановлению сулемы на холоду до каломели, а при нагревании — до металлической ртути; 2) т. кип. 86—87,5°; $n_D{}^{20}$ 1,3405 — 12,7 *г* (56%) хлорангидрида (V); 3) т. кип. 103—106°, 9 *г* хлорокиси фосфора; 4) т. кип. 113—120°, 4 *г* остатка, который далее не исследовался.

β,β-Дитрифторметил-α-оксипропионовая кислота (VI). В запаянной ампуле при 135° нагревалось 0,49 *г* (0,0017 *М*) кислоты (II) и 4 *мл* воды

до тех пор, пока кислота не растворилась (20 час.). После экстракции и испарения эфира получено 0,2 *г* (52%) кислоты (VI) с т. пл. 99—101,5° из CCl_4, идентичной описанной в предыдущем сообщении [1].

В контрольном опыте было взято 0,46 *г* (0,0022 *M*) кислоты (I) и 4 *мл* воды, содержащей 0,17 *г* (0,0021 *M*) бромистого водорода. После 24-часового нагревания при 135° кислота не растворилась.

ВЫВОДЫ

1. Осуществлено радикальное присоединение бромистого водорода к β,β-дитрифторметилакриловой кислоте, которое, так же как и ионное присоединение воды и аминов, приводит к получению β,β-дитрифторметил-α-замещенной пропионовой кислоты.
2. Показана легкая дегидратация α,α-дигидроперфтор-β-оксиизовалериановой кислоты и ее эфира при действии хлористого тионила и галогенидов фосфора.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
2 VII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Л. Кнунянц и Ю. А. Чебурков, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 2162.
2. M. Kharasch, F. Mayo, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 2469 (1933).
3. И. Л. Кнунянц и Ю. А. Чебурков, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 678.
4. E. McBee, D. Campbell, R. Kennedy, C. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 4597 (1956).
5. И. Л. Кнунянц, Н. П. Гамбарян и Чэн Цин-юнь, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 686.
6. K. Campbell, J. Knobloch, B. Campbell, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 4380 (1950).
7. T. Gresham, J. Jansen, F. Shaver, W. Beears, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 72 (1950).
8. R. Haszeldine, J. Chem. Soc. **1953**, 3565.
9. R. Haszeldine, J. Chem. Soc. **1953**, 1764.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 12

Н. И. ШУЙКИН, Е. А. ТИМОФЕЕВА, Ю. Н. ПЛОТНИКОВ и Н. С. АНДРЕЕВ

СОСТАВ ПРОДУКТОВ ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ Н.АЛКАНОВ $C_6 - C_9$ НА АЛЮМОХРОМОКАЛИЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

В ранее выполненном исследовании [1] по превращениям высших алканов в присутствии алюмохромокалиевого катализатора состава Al_2O_3 90,7 мол.%, Cr_2O_3 5,6 мол.%, K_2O 3,7 мол.% мы показали, что при 500° и объемной скорости 0.5 час$^{-1}$ из н.гексана, н.гептана, н.октана и н.нонана получаются катализаты с содержанием от 9 до 14% непредельных и от 39 до 50 вес.% ароматических углеводородов. Настоящая работа посвящена изучению строения образующихся в этих условиях непредельных и ароматических углеводородов, причем основное внимание нами уделено исследованию состава алкенов.

В литературе нет достаточно полных данных по этому вопросу. Лишь в работе Хуга с сотрудниками [2] указывается, что при ароматизации н.гексана, н.гептана и н.октана на окиси хрома при 475° образуются алкены с двойной связью, расположенной ближе к центру молекулы (гексен-3, гептен-3, октен-3). Состав ароматических углеводородов, образующихся при дегидроциклизации н.алканов, изучен подробнее. Наиболее значительными исследованиями в этом направлении являются уже упомянутая работа Хуга [2], а также работа Херингтона и Ридела [3]. Хуг отмечает, что единственным продуктом ароматизации н.гексана является бензол, а в случае н.гептана — толуол. Однако с увеличением молекулярного веса н.алкана состав образующихся ароматических углеводородов становится более сложным. Так, в катализате н.октана содержится не только этилбензол, но и все изомерные ксилолы. Кроме того, присутствует в небольших количествах толуол. Херингтон и Ридел, изучая состав ароматических углеводородов, образующихся на алюмохромовом катализаторе из н.нонана при 475°, нашли, что они состоят из *о*-метилэтилбензола (75%) и н.пропилбензола (25%).

Из превращений н.алканов состава C_6 и выше на окисных катализаторах изучалась главным образом реакция дегидроциклизации. Получающиеся при этом алкены считались нежелательными продуктами и в связи с этим, естественно, изучению строения их уделялось меньше внимания. Мы, наоборот, занимаемся изучением реакции дегидрогенизации алканов, а поэтому нам было интересно исследовать строение алкенов, образующихся из высших н.алканов в присутствии типичного дегидрирующего катализатора, показавшего ранее высокую активность в реакции дегидрогенизации пентанов [4]. Важно было выяснить, соответствуют ли получающиеся алкены по числу углеродных атомов исходным н.алканам, и определить место расположения двойной связи. Попутно было исследовано также строение и ароматических углеводородов, образующихся в процессе катализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаты н.алканов были получены в присутствии алюмохромокалиевого катализатора при 500° и объемной скорости 0,5 час$^{-1}$. В каждом опыте 100 *мл* углеводорода пропускалось через слой 30 *мл* катализатора. Свойства катализатов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства катализатов н.алканов

Углеводород	Выход катализата %	n_D^{20}	Йодное число	Содержание углеводородов в катализате %		Количество газа, *л* (н.т.д.)	Состав газа об. %		
				непредельных	ароматических		H_2	C_nH_{2n}	C_nH_{2n+2}
н.Гексан	86,8	1,4220	41,5	13,7	42,6	34,400	95,0	0,6	4,4
н.Гептан	87,9	1,4370	23,6	9,1	47,0	33,120	92,5	0,5	7,0
н.Октан	85,2	1,4502	17,8	7,8	50,2	34,000	92,0	0,2	7,8
н.Нонан	83,3	1,4460	27,3	13,5	39,0	29,500	87,5	2,1	10,4

Все катализаты подвергались ректификации на колонке эффективностью в 40 теоретических тарелок. В разгонку мы брали 400 *мл* катализата н.гексана и по 100 *мл* катализатов других алканов. Полученные фракции анализировались при помощи спектров комбинационного рассеяния. Кроме того, для анализа фракций катализата н. гексана был применен метод газо-жидкостной хроматографии на приборе, описанном нами ранее [5]. В качестве наполнителя применялся кизельгур, пропитанный цетаном или диоктилфталатом.

Катализат н.гексана. В табл. 2 представлены результаты анализа фракций катализата н.гексана. Как видно из этой таблицы, образующиеся в процессе катализа алкены в основной своей массе состоят из гексенов, причем из них примерно 88% приходится на гексен-2 и гексен-3, 8% на гексен-1 и 4% на гексадиен-2,4. Из ароматических углеводородов обнаружен только бензол. В катализате найдены также в небольших количествах (~2% в сумме) продукты изомеризации и крекинга н.гексана, а именно 2- и 3-метилпентаны, н.пентан, а также пентен-2.

Катализат н.гептана. Как видно из данных табл. 3, образующиеся из н.гептана алкены состоят в основном из гептена-2. Присутствует также гептадиен с двойными связями, по-видимому, в положении 2 и 5. Из ароматических углеводородов найден лишь толуол. Продуктов крекинга, судя по результатам разгонки катализата, немного: первая фракция составляет всего лишь 4% от всего катализата.

Катализат н.октана. Как следует из данных, приведенных в табл. 4, из алкенов в катализате обнаружен лишь октен-4. Кроме того, найдено немного более 1% октадиена, вероятно с двойными связями в положении 2 и 4. Получающиеся ароматические углеводороды состоят в основном из *o*- и *m*-ксилолов и этилбензола. В небольшом количестве присутствует также *p*-ксилол. Обнаружены и нижекипящие ароматические углеводороды — бензол и толуол в суммарном количестве ~5% на катализат.

Катализат н.нонана. Из табл. 5 видно, что алкены в катализате представлены ноненом-4. Кроме того, в нем присутствует нонадиен неизвестного строения. Из ароматических углеводородов состава C_9 обнаружены 1-метил-2-этил- и 1-метил-3-этилбензолы. Присутствуют также 1,2,3-триметилбензол, н.пропил- и изопропилбензолы. В ароматической части катализата содержится довольно значительное количество (~25% от всех ароматических углеводородов) углеводородов

Таблица 2

Состав и свойства фракций катализата н.гексана

Фракция	Пределы выкипания °C	Выход об. %	n_D^{20}	d_4^{20}	Йодное число	Содержание алкенов %	Содержание ароматических углеводородов % *	Результаты анализа: при помощи спектров комбинационного рассеяния	Результаты анализа: газо-жидкостной хроматографией
I	42,5—67,7	16,0	1,3822	0,6705	82,9	27,4	Следы	Гексан, гексен-3 (транс.), следы гексена-2 (транс.) и бензола	н.Гексан ~59%, н.пентан 1,5% Гексен-2, Гексен-3 } 20%, пентен-2 0,5% возможно гексен-1 ** (~7%) 3-метилпентан 6% 2-метилпентан 6%
II	67,7—68,6	45,8	1,3830	0,6732	43,7	14,4	2,5	Гексан, гексен-2 (транс.) 8%, гексен-3 (транс) 7%, бензол	Гексан 82,5% Гексен-2, Гексен-3 } 14,5% Бензол 3%
III	68,6—84,5	37,3	1,4860	0,8556	24,8	8,2	87,5	Бензол, гексадиен-2,4	Гексен-2, Гексен-3 } 5% н.гексан, 3,5% Гексадиен-2, 40,5% Бензол 90%
Остаток		0,3	Анализу не подвергался						

* Анализ методом относительной дисперсии.

** Наличие олефина с двойной связью на конце цепи было подтверждено также методом инфракрасной спектроскопии.

Таблица 3

Состав и свойства фракций катализата н.гептана

Фракция	Пределы выкипания °C	Выход, об. %	n_D^{20}	d_4^{20}	Йодное число	Содержание алкенов %	Содержание ароматических углеводородов %	Результаты анализа при помощи спектров комбинационного рассеяния
I	65,2—97,6	4,0	1,4100	0,6952	51,5	19,8	19,2	Гептан, гептен-2 (цис- и транс-), бензол
II	97,6—102,6	54,5	1,4010	0,7028	31,9	12,3	14,0	Гептан, гептен-2 (цис-) 4%, гептен-2 (транс-) 8%, толуол 12%, гептадиен
III	102,6—110,6	39,0	1,4900	0,8417	4,3	1,6	94,0	Толуол, гептадиен
Остаток		1,5 Анализу не подвергался						

Таблица 4

Состав и свойства фракций катализата н.октана

Фракция	Пределы выкипания °C	Выход об. %	n_D^{20}	d_4^{20}	Йодное число	Содержание алкенов %	Содержание ароматических углеводородов %	Результаты анализа при помощи спектров комбинационного рассеяния
I	35,1—108,3	3,5	1,4480	0,7831	66,3	29,2	52,8	Бензол, октен-4 (цис- и транс-)
II	108,3—121,3	5,1	1,4445	0,7829	30,8	13,6	46,4	Октан, толуол, октен-4 (транс-)
III	121,3—126,2	35,0	1,4045	0,7147	23,7	10,5	1,0	Октан, октен-4 (цис- и транс-) толуол
IV	126,2—135,0	22,7	1,4495	0,7886	16,5	7,3	47,0	*m*-Ксилол, возможно октадиен-2,4, октан
V	135,0—142,5	23,0	1,5000	0,8718	5,0	2,2	87,5	*o*-Ксилол 60%, этилбензол 22%, *p*-ксилол 4%
VI	142,5	9,0	1,5050	0,8801	4,0	1,8	92,0	*o*-Ксилол
Остаток		0,4 Анализу не подвергался						

состава C_8 и ниже, среди них главным образом толуол, этилбензол и, возможно, бензол.

Таким образом, в результате проведенного исследования можно констатировать, что основная масса образующихся из н.алканов непредельных углеводородов состоит из алкенов, соответствующих по числу углеродных атомов исходным алкенам, с двойной связью во 2, 3 и 4 положениях. В катализате н.-гексана обнаружен также гексен-1, но в значительно меньшем количестве, чем гексен-2 и гексен-3. Не исключено, что в катализатах н.гептана, н.октана и н.нонана, кроме найденных в них гептена-2, октена-4 и нонена-4, присутствуют и другие алкены, однако количества их настолько малы, что они не обнаруживаются при помощи спектров комбинационного рассеяния. Во всех катализатах найдены диены, строение которых не удалось четко установить. Состав ароматических углеводородов, получающихся из н. алканов, усложняется по мере увеличения молекулярного веса исходного н.алкана; из н.гексана образуется бензол, из н.гептана — толуол,

Таблица 5

Состав и свойства фракций катализата н.нонана

Фракция	Пределы выкипания °C	Выход об. %	n_D^{20}	d_4^{20}	Йодное число	Содержание алкенов	Содержание ароматических углеводородов %	Результаты анализа при помощи спектров комбинационного рассеяния
I	42,0—102,5	5,0	1,4250	0,7481	70,3	35,2	50,0	—
II	106,0—136,0	6,0	1,4788	0,8437	15,4	6,8	80,6	Голуол
III	136,0—147,5	15,0	1,4100	0,7468	36,2	18,0	18,0	н.Нонан, нонен-4, этилбензол и *о*-ксилол в соотношении 4 : 1
IV	147,5—157,0	48,2	1,4125	0,7700	16,2	8,1	4,5	н.Нонан, пропилбензол, изопропилбензол, нонен-4, нонадиен
V	157,0—163,0	22,2	1,4967	0,8669	10,6	5,2	78,0	1-Метил-2-этил и 1-метил-3-этилбензол в соотношении 1:1
VI	163,0—167,0	5,8	1,5203	0,8952	33,6	16,2	84,0	1-Метил-2-этилбензол, 1,2,3-триметилбензол в соотношении 1:1
Остаток		0,5	Анализу не подвергался					

из н.октана — в основом ксилолы и этилбензол, но, кроме того, и нижекипящие ароматические углеводороды — бензол и толуол; из н.нонана — основная масса ароматических углеводородов состоит из метилэтилбензолов, триметилбензола, н.пропил- и изопропилбензолов; в катализате присутствуют также нижекипящие углеводороды — бензол, толуол и этилбензол.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано строение алкенов и ароматических углеводородов, образующихся в превращениях н.алканов состава C_6—C_9 в присутствии алюмохромокалиевого катализатора при 500° и объемной скорости 0,5 час$^{-1}$.

2. Основная масса образующихся алкенов по числу углеродных атомов соответствует исходным углеводородам. Двойная связь расположена, главным образом в положениях 2, 3 и 4.

3. В катализатах всех н.алканов обнаружены в небольших количествах диеновые углеводороды.

4. Основная масса образующихся ароматических углеводородов по числу углеродных атомов соответствует исходным алканам. Кроме того, в катализатах н.октана и н.нонана присутствуют и нижекипящие ароматические углеводороды.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
10.VII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Шуйкин, Е. А. Тимофеева, Т. П. Добрынина, Ю. Н. Плотников, Г. С. Петряева и В. М. Клейменова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1958**, 896.
2. H. Hoog, J. Verheus, E. J. Zuiderweg, Trans. Faraday Soc. **35**, 993 (1939).
3. E. F. G. Herington, E. K. Rideal, F. R. S., Proceedings of the Royal Soc. **184**, 447 (1945).
4. Н. И. Шуйкин, Т. П. Добрынина, Е. А. Тимофеева и Ю. П. Егоров, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1955**, 952.
5. Е. А. Тимофеева, Н. И. Шуйкин, Ю. Н. Плотников и В. М. Клейменова, Докл. АН СССР **125**, 1272 (1959).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 12

М. А. ПРЯНИШНИКОВА, Е. М. МИЛЬВИЦКАЯ и А. Ф. ПЛАТЭ

К ВОПРОСУ О ПОЛУЧЕНИИ ЦИКЛОГЕПТАТРИЕНА

При изучении реакции конденсации циклопентадиена с ацетиленом [1, 2], в результате которой образуется бицикло-(2,2,1) гептадиен-2,5 (I), исходный продукт для производства инсектицида альдрина, нами было замечено, что с повышением температуры реакции выход (I) сначала возрастает, а затем, пройдя через максимум, начинает снижаться. Поскольку одновременно увеличивается количество продуктов, кипящих выше (I), естественно было предположить, что уменьшение выхода бициклогептадиена может объясняться его изомеризацией при высокой температуре в циклогептатриен (II) [2—6].

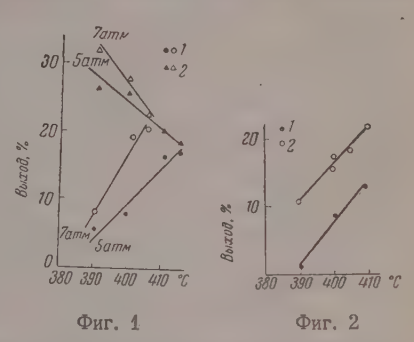
(I) (II) (III)

Поэтому представляло интерес исследовать возможность получения циклогептатриена в одну стадию из циклопентадиена и ацетилена без выделения промежуточно образующегося бициклогептадиена, что и явилось целью настоящей работы. Действительно, путем повышения температуры реакции и увеличения времени контакта из циклопентадиена и ацетилена была получена смесь, содержащая циклогептатриен (выход ~20%) и наряду с ним бициклогептадиен (выход 20—25%). Было также изучено влияние давления ацетилена на термическую изомеризацию бициклогептадиена в циклогептатриен. При этом показано, что давление ацетилена уменьшает распад бициклогептадиена на ацетилен и циклопентадиен, в результате чего выход циклогептатриена, полученного термической изомеризацией бициклогептадиена, удалось повысить до 53,5%, считая на прореагировавший бициклогептадиен.

Циклогептатриен был впервые получен еще в 1881 г. Ладенбургом [7], а в 1891 г.— Мерлингом [8] из алкалоидов тропина и тропидина. Ладенбург назвал его тропилиденом. В 1901 г. Вильштеттер [9] осуществил многостадийный синтез (II), исходя из циклогептанона, причем вплоть до недавнего времени этот классический способ оставался единственным для получения циклогептатриена [10], что делало последний, по существу, почти недоступным. Начиная, однако с 1950 г. опубликовано несколько новых и значительно более простых способов получения (II): фотосинтез из бензола и диазометана [11], сольволиз метансульфоната бицикло-(3,2,0) гептен-2-ола-6, полученного в свою очередь из продукта взаимодействия циклопентадиена с кетеном [12], пиролиз 7,7-дихлорбицикло-(4,1,0) гептана, синтезированного взаимодействием циклогексена с дихлоркарбеном [13] и, наконец, термическая изомеризация бицикло-(2,2,1) гептадиена-2.5 [3—6]. Нам кажется, что описанные в настоящей работе два способа: одностадийное получение циклогептатриена из циклопентадиена и ацетилена и термическая изо-

меризация бициклогептадиена под давлением ацетилена являются наиболее удобными и перспективными и делают циклогептатриен, обладающий рядом интересных свойств, достаточно доступным.

Конденсацию ацетилена с циклопентадиеном с целью получения циклогептатриена мы проводили на той же проточной установке, на которой оптимальный выход бициклогептадиена достигался при температуре ~350°, причем он был тем больше, чем выше было давление ацетилена, которое нами изменялось от 5 до 20 *атм* [2]. В данной работе конденсация циклопентадиена с ацетиленом была изучена при более высокой температуре 390—415° и при давлении 5—7 *атм*. Зависимость выходов циклогептатриена и бициклогептадиена от температуры и давления показана на фиг. 1 и в табл. 1. Как следует из этих данных, с повышением температуры выход циклогептатриена увеличивается, а выход бициклогептадиена падает. Например при 5 *атм* повышение температуры реакции с 400 до 410° привело к повышению выхода циклогептатриена в два раза — с 8,2 до 16,5%. При давлении 7 *атм* с повышением температуры от 390 до 400° выход циклогептатриена увеличивается более чем в два раза — с 8,3 до 19,2%, т. е. при 7 *атм* положительный результат достигается при более низкой температуре, чем при 5 *атм*.



Фиг. 1 Фиг. 2

Фиг. 1. Зависимость выходов циклогептатриена (*1*) и бицикло-2,2,1) гептадиена-2,5 (*2*) от температуры при 5 и 7 *атм* и скорости подачи циклопентадиена 10 -11 *мл/час*

Фиг. 2. Зависимость выхода циклогептатриена от температуры и скорости подачи циклопентадиена: 21 -23 *мл/час* (*1*) и 11—12 *мл/час* (*2*)

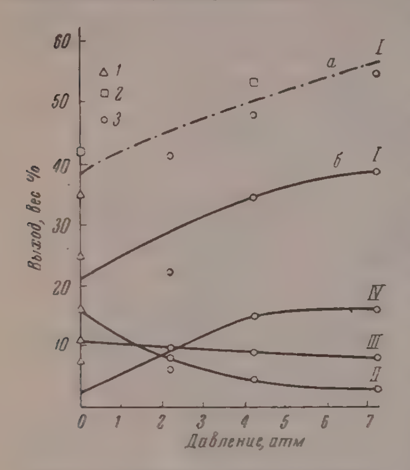
Влияние скорости подачи циклопентадиена показано на фиг. 2. При 6 *атм* и 410° уменьшение скорости подачи примерно в два раза (с 23 до 12 *мл/час*) привело к повышению выхода циклогептатриена с 13 до 22%. Следует отметить, что при большей скорости подачи цикло-

Таблица 1

Результаты опытов по конденсации циклопентадиена с ацетиленом в проточной установке

Температура °C	Давление *атм*	Скорость: подачи циклопентадиена *мл/час*	Скорость: сброса газа *л/час*	Выход %: циклопентадиен и его димер	Выход %: бициклогептадиен	Выход %: толуол	Выход %: циклогептатриен	Выход %: бис-эндо-метилен-гексагидронафталин
389	5,0	10,0	2,5	39,7	26,5	2,2	5,7	3,9
399	5,1	10,6	3,8	40,9	26,0	2,0	8,2	4,0
410	5,2	10,4	2,6	30,6	20,8	2,2	16,5	3,1
415	5,1	10,6	—	31,9	19,0	3,2	17,3	3,4
390	7,1	11,0	3,6	30,4	32,4	2,8	8,3	2,7
400	7,2	11,2	3,6	19,2	28,4	2,8	19,2	3,8
405	7,2	10,9	3,2	19,4	23,0	3,4	20,9	3,3
390	5,8	25,0	1,7	69,1	6,9	2,0	1,0	0,6
400	6,5	21,2	1,5	41,6	22,4	2,3	8,9	3,6
410	6,2	23,4	1,7	37,6	10,1	5,8	13,0	2,4
390	6,1	11,0	2,9	40,5	28,0	1,4	10,9	5,5
400	6,0	11,2	3,2	35,8	23,2	2,3	15,3	3,0
400	6,0	11,0	2,8	23,5	21,1	3,5	17,2	2,0
405	6,1	10,3	2,7	24,5	19,9	2,8	18,3	4,5
410	6,0	12,0	2,4	27,6	18,4	4,1	21,9	2,7

пентадиен не успевает вступить в реакцию: в продуктах реакции содержится много циклопентадиена и его димера. В принятых условиях работы образуются также следы бензола, 2—4% толуола — продукта дальнейшей изомеризации бициклогептадиена и 2—4% бис-эндометиленгексагидронафталина (III) — продукта последующей конденсации бициклогептадиена еще с одной молекулой циклопентадиена [14]. Кроме того, оказалось, что некоторые более высококипящие промежуточные фракции, полученные в опытах, проведенных при 400—415°, окрашены в ярко синий цвет, что возможно обусловлено наличием азуленов



Фиг. 3. Влияние давления ацетилена на выход продуктов термической изомеризации бицикло-(2.2.1)-гептадиена-2.5 при температуре 397°; время контакта: *1* — 26,4 сек.; *2* — 34 сек.; *3* — 23—24 сек.

I — циклогептатриен: *а* — на прореагировавший, *б* — на пропущенный бициклогептадиен; II — циклопентадиен; III — толуол; IV — тяжелый остаток

Образующийся наряду с циклогептатриеном бициклогептадиен может быть подвергнут, как было сказано выше, термической изомеризации в циклогептатриен. Вудс [5], в оптимальных условиях при 395±5° получил из бициклогептадиена 44,8% циклогептатриена. Влияние давления ацетилена на термическую изомеризацию бициклогептадиена изучалось на той же проточной установке, на которой нами проводилось получение бициклогептадиена и циклогептатриена. Для сравнения в кварцевой трубке были поставлены также опыты и в отсутствие ацетилена. Полученные результаты приведены в табл. 2 и на фиг. 3. Из сравнения результатов, полученных в опытах 1 и 8, по термической изомеризации бициклогептадиена видно, что если при атмосферном давлении количество образовавшегося циклопентадиена составило 16.4% на пропущенный и 22,9 на прореагировавший, то при повышении давления аце-

Таблица 2

Результаты опытов по термической изомеризации бицикло-(2.2.1)—гептадиена при температуре 397°

Номер опыта	Давление ацетилена *атм*	Скорость пропускания бициклогептадиена *мл/мин*	Время контакта сек.	Выход продуктов реакции %: циклопентадиен	бициклогептадиен	толуол	циклогептатриен	тяжелый остаток*	Потеря БЦГД в ходе реакции вес. %	Потери при разгонке вес. %	Выход циклогептатриена в вес. % на прореагировавший бициклогептадиен
10	2,2	0,21	24	8,2	42,4	9,2	21,7	6,9	5,8	5,6	37,5
9	4,2	0,21	24	5,5	30,9	8,3	33,9	14,4	4,7	2,3	47,1
8	7,2	0,22	23	2,9	27,7	7,5	38,3	15,6	3,9	3,9	53,6
11	4,2	0,15	34	2,4	26,2	8,2	38,8	17,6	3,8	3,0	52,8
5**	4,0	0,20	22	3,5	50,5	6,2	23,1	6,5	8,0	2,6	44,6
7**	8,0	0,20	25	3,6	23,4	9,2	36,3	15,9	2,0	9,6	47,2
1***	Атмосферное	0,50	26	16,4	29,7	11,6	24,9	8,1	5,4	3,9	34,6
12***	»	0,61	34	15,2	13,8	10,2	35,6	13,0	13,4	—	41,3

* Под «тяжелым остатком» подразумевается часть продуктов реакции, кипящих выше циклогептатриена.

** Опыт 5 проводился при температуре 392°, опыт 7—при 386°.

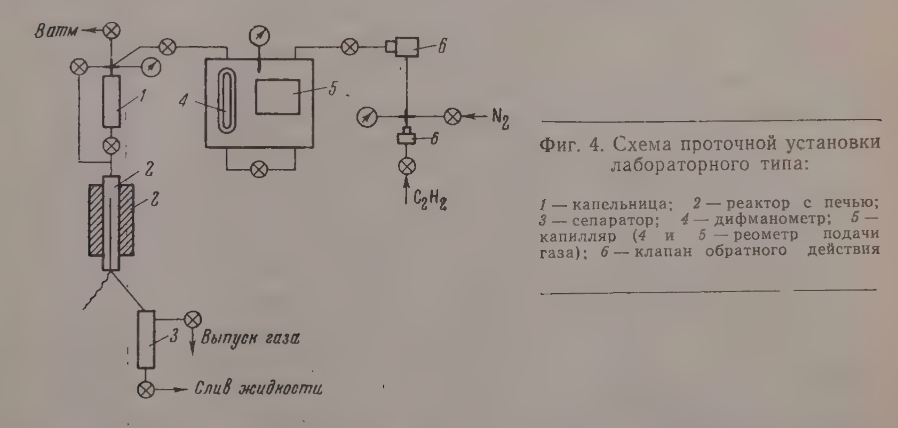
*** Опыты 1 и 12 проводились в кварцевой трубке диаметром 1,5 и 2,0 *см* соответственно.

тилена до 7,2 *атм* и примерно при том же времени контакта количество циклопентадиена, образовавшегося в результате распада бициклогептадиена, снизилось до 2,9% на пропущенный или до 3,9% на прореагировавший бициклогептадиен. Подавление реакции разложения бициклогептадиена способствовало увеличению выхода циклогептатриена с 34,6 до 53,6%, считая на прореагировавший бициклогептадиен. Следует обратить внимание на то, что увеличение выхода циклогептатриена особенно заметно, если считать не на пропущенный, а на прореагировавший бициклогептадиен. Так, в опытах 11 и 12, проведенных примерно при одинаковом времени контакта, выход циклогептатриена, считая на пропущенный бициклогептадиен, увеличился при повышении давления с атмосферного до 4,2 *атм* только с 35,6 до 38,8%, т. е. на 3,2%, а считая на прореагировавший с 41,3 до 52,8%, т. е. на 11,5%. При этом наибольшее влияние оказывает повышение давления от атмосферного до 4 *атм* (ср. опыты 1, 8, 9 и 10). Повышение давления выше 8 *атм* вообще вряд ли целесообразно, так как по мере повышения давления увеличивается количество образующихся высококипящих продуктов. Что касается выхода толуола, который, по-видимому, является продуктом дальнейшей изомеризации циклогептатриена, то в исследованном интервале температур давление, по-видимому, на него почти не оказывает влияния.

Существенным фактором, влияющим на выход циклогептатриена в изученных условиях, является также время контакта: увеличение времени контакта приводит к увеличению выхода циклогептатриена (ср. опыты 5, 9 и 11, а также опыты 1 и 12). Что касается влияния температуры, то ее повышение на 11° (с 386 до 397°) привело к заметному увеличению выхода циклогептатриена с 47,2 до 53,6%. Смолообразование при термической изомеризации бициклогептадиена незначительно: в опытах под давлением ацетилена количество образовавшейся смолы не превышало 0,1%, а в опытах при атмосферном давлении оно было еще меньше.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты проводились в лабораторной проточной установке (фиг. 4) из нержавеющей стали марки 1Х18Н9Т. Объем реактора 95 *см*³ (при диаметре 22 *мм*), объем капельницы 115 *см*³. Температура в реакторе



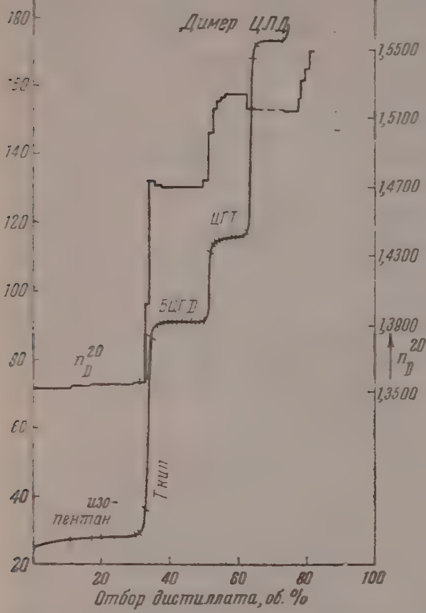
Фиг. 4. Схема проточной установки лабораторного типа:

1 — капельница; 2 — реактор с печью; 3 — сепаратор; 4 — дифманометр; 5 — капилляр (4 и 5 — реометр подачи газа); 6 — клапан обратного действия

измеряется хромель-копелевой термопарой, скорость подачи жидкости регулируется вентилем и контролируется по счетчику капель. Установка собрана в стальном сейфе. Перед опытом и после его окончания

установка продувается азотом. В опытах по конденсации ацетилена с циклопентадиеном и по термической изомеризации бициклогептадиена исходный жидкий углеводород разбавлялся изопентаном, который брался в количестве 87—120% по объему от реагирующего углеводорода.

Жидкие продукты реакции разгонялись на колонке эффективностью в 15 теоретических тарелок со стеклянной насадкой. После отгонки при



Фиг. 5. Кривая разгонки продуктов конденсации циклопентадиена с ацетиленом при 400° и 6 *атм*. Температуры кипения приведены к 760 *мм*

Фиг. 6. Кривая разгонки циклогептатриена

атмосферном давлении изопентана и циклопентадиена, когда температура в кубе приближалась к 160°, разгонка продолжалась в вакууме, чтобы избежать деполимеризации дициклопентадиена. Состав

Таблица 3

Константы циклогептатриена

Т. кип. °С (p *мм* рт. ст.)	Т. пл. °С	d_4^t	n_D^{20}	Литературная ссылка
114	—	0,9129 (0°)	—	7
117 (749)	—	—	—	8
—	—	0,8876 (18,5°)	—	15
116	—	0,9083 (d_0^0)	1,52135 ($n_{H_\alpha}^{18,5°}$) 1,5412$_4$ ($n_{H_\beta}^{18,5°}$) 1,51751 ($n_{H_\alpha}^{17,5°}$) 1,53688 ($n_{H_\beta}^{17,5}$)	9
115,50 (760)	—79,49	—	1,5243	10
115,55	—79,5	—	1,5213	16
114,5	—	—	—	11
60,5 (122)	—	—	1,5208 (25°)	12
116	—	—	1,5203—1,5209 (25°)	12
—	—75,24	—	—	17
116,3—117,0 (744)	—	—	1,5228	18
116—118 (760) 109—111 (630)	—	—	—	6
115,6	—75,1°	0,8915 (20°)	1,5244	Настоящая работа

продуктов реакции определялся по кривым разгонки, причем состав узких промежуточных фракций рассчитывался на основании аддитивности показателей преломления компонентов. В качестве примера на фиг. 5 приведена кривая разгонки продуктов реакции, полученных при конденсации циклопентадиена с ацетиленом при 400° и 6 *атм*. Фракции из разных опытов, содержащие циклогептатриен, были соединены вместе и перегнаны повторно на колонке в 50 теоретических тарелок. 18% жидкости отогнаны при 56 *мм* рт. ст., остальное — при 32 *мм* рт. ст. (фиг. 6).

Константы полученного нами чистого циклогептатриена приведены в табл. 3; там же приведены и все имеющиеся в литературе константы, из которых видно, что лишь Колер с сотрудниками [10] имел в руках сравнительно чистый препарат, однако, судя по температуре замерзания, менее чистый, чем описанный в настоящей работе. Действительно, степень чистоты полученного нами циклогептатриена оказалась 99,7 ± ±0,1%, а вычисленная на основании полученных нами данных температура замерзания для абсолютно чистого циклогептатриена — 74,8°. Криоскопическая константа для циклогептатриена 0,005 [19].

ВЫВОДЫ

1. Исследована конденсация ацетилена с циклопентадиеном при высокой температуре с целью получения в одну стадию циклогептатриена. При 400—405° и давлении ацетилена 7 *атм* получается 20% циклогептатриена наряду с 20—25% бицикло-(2,2,1)гептадиена-2,5.

2. Изучено влияние давления ацетилена на термическую изомеризацию бицикло-(2,2,1)гептадиена-2,5 в циклогептатриен и показано, что давление ацетилена уменьшает разложение бицикло-(2,2,1)гептадиена на циклопентадиен и ацетилен, в результате чего возрастает выход циклогептатриена. Так, при 397° повышение давления от атмосферного до 7,2 *атм* привело к увеличению выхода циклогептатриена с 34,8 до до 53,5%, считая на прореагировавший бициклогептадиен.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
8.VIII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Платэ и М. А. Пряншникова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 741.
2. Н. А. Беликова, Л. Г. Вольфсон, К. В. Кузнецова, Н. Н. Мельников, А. И. Персон, А. Ф. Платэ и М. А. Пряншникова, Ж. прикл. хим. 33, 454 (1960).
3. J. S. Chirtel, W. M. Halper, пат ФРГ 937050; РЖХим., 1957, 16830 П.
4. N. V. de Bataaische, Petroleum Maatschappij, Англ. пат 747277; Chem. Abstrs 51, 484 (1957).
5. W. G. Woods, J. Organ. Chem. 23, 110 (1958).
6. W. M. Halper, G. W. Gaertner, E. W. Swift, G. E. Pollard, Industr. and Engng. Chem. 50, 1131 (1958).
7. A. Ladenburg, Ber. 14, 2126, 2403 (1881); Liebigs Ann. Chem., 217, 74 (1883).
8. G. Merling, Ber. 24, 3108 (1891).
9. R. Willstätter, Liebigs Ann. Chem. 317, 204 (1901); Ber. 34, 135 (1901).
10. E. P. Kohler, M. Tishler, H. Potter, H. T. Thompson, J. Amer. Chem. Soc. 61, 1057 (1939).
11. W. V. E. Doering, L. H. Knox, J. Amer. Chem. Soc. 72, 2305 (1950); 75, 297 (1953); пат. США 2647081, Chem. Abstrs. 48, 7634 (1954).
12. H. L. Dryden Jr., J. Amer. Chem. Soc. 76, 2481 (1954); H. L. Dryden Jr., B. E. Burgert, J. Amer. Chem. Soc. 77, 5633 (1955).
13. H. E. Winberg, J. Organ. Chem. 24, 264 (1959).
14. А. Ф. Платэ, Н. А. Беликова, М. А. Пряншникова, В. Т. Алексанян и Х. Е. Стерин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1960, 272.
15. J. F. Eykman, Ber. 25, 3072 (1892).
16. J. B. Conn, G. B. Kistiakowsky, E. A. Smith, J. Amer. Chem. Soc. 61, 1868 (1939).
17. H. L. Finke, D. W. Scott, M. E. Gross, J. F. Messerly, G. Waddington, J. Amer. Chem. Soc. 78, 5469 (1956).
18. Д. Н. Курсанов и М. Е. Вольпин, Докл. АН СССР 113, 339 (1957).
19. М. А. Пряншникова, Г. М. Дугачева, А. Ф. Платэ и А. Г. Аникин, Докл. АН СССР 132, 857 (1960).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 12

Л. А. ЯНОВСКАЯ и В. Ф. КУЧЕРОВ

ХИМИЯ АЦЕТАЛЕЙ

СООБЩЕНИЕ 3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТЕТРАЭТИЛАЦЕТАЛЕЙ МАЛОНОВОГО И МЕТИЛМАЛОНОВОГО ДИАЛЬДЕГИДОВ С ВИНИЛЭТИЛОВЫМ И ПРОПЕНИЛОВЫМ ЭФИРАМИ

Ранее [1] мы сообщили о простом общем методе синтеза ацеталей β-дикарбонильных соединений при реакции ортомуравьиного эфира с виниловыми эфирами, при помощи которого нами были получены тетраэтилацетали ряда малонового и ацетоуксусного альдегида. Представляло интерес изучить возможность дальнейшего наращивания углеродной цепи, исходя из этих легкодоступных соединений. В первую очередь нами были изучены реакции между тетраэтилацеталями малонового и метилмалонового диальдегидов с винилэтиловым и пропениловым эфирами. Ранее реакция тетраэтилацеталя малонового диальдегида с винилэтиловым эфиром была проведена Протопоповой и Скoлдиновым [2], которые показали, что в присутствии эфирата трехфтористого бора при значительном избытке тетраэтилацеталя образуется 1,1,3,5,5-пентаэтоксипентан с выходом 34%, считая на виниловый эфир.

Мы изучили реакцию между тетраэтилацеталем малонового диальдегида и винилэтиловым эфиром в присутствии хлористого цинка. Оказалось, что реакция в этом случае проходит вяло и для ее осуществления требуется нагревать реакционную смесь до 40—50°. Независимо от молярных соотношений компонентов (нами были проверены соотношения виниловый эфир — ацеталь от 1 : 1 до 1 : 4) всегда образуется смесь продуктов присоединения одной, двух и трех молекул винилового эфира по схеме:

$$(C_2H_5O)_2\,CHCH_2CH\,(OC_2H_5)_2 + n\text{-}CH_2{=}CHOC_2H_5 \rightarrow$$
$$\rightarrow (C_2H_5O)_2\,CHCH_2\,[\underset{\displaystyle OC_2H_5}{\underset{|}{C}}HCH_2]_n CH\,(OC_2H_5)_2$$
$$n = 1,\ 2,\ 3.$$

Соотношения первичного, вторичного и третичного продуктов реакции сравнительно мало изменяются при изменении молярных соотношений исходных компонентов. Например выход первичного продукта присоединения тетраэтилацеталя β-этоксиглутарового диальдегида, при соотношении исходных компонентов 1 : 1, составляет 30% (считая на вступивший в реакцию ацеталь), а при соотношении 1 : 4 — 46%. Выход вторичного продукта присоединения 1,1,3,5,7,7-гексаэтоксигептана при изменении соотношения исходных компонентов от 1 : 4 до 1 : 1 увеличивается с 12 до 20%, а выход третичного продукта присоединения — 1,1,3,5,7,9,9-гептаэтоксинонана — увеличивается при этом с 10 до 15%. Общий выход продуктов реакции составляет таким образом примерно 65—70%. В качестве оптимального для синтеза первичного продукта мы избрали соотношение виниловый эфир : тетраэтилацеталь — 1 : 2, при котором выход первичного продукта составляет обычно 40—45%.

Кроме этой реакции в условиях, подробно описанных в экспериментальной части, нами были осуществлены конденсации тетраэтилацеталя малонового диальдегида с пропенилозым эфиром и тетраэтилацеталя метилмалонового диальдегида с винилэтиловым и пропенилозым эфирами, причем в двух первых случаях изучались пока только первичные продукты реакции:

$$(C_2H_5O)_2CHCH_2CH(OC_2H_5)_2 + CH_3CH{=}CHOC_2H_5 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow (C_2H_5O)_2CHCH_2\left[\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CHCH \\ | \\ OC_2H_5 \end{array}\right]_n CH(OC_2H_5)_2$$

$n = 1, 2, 3.$

$$(C_2H_5O)_2CH\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HCH(OC_2H_5)_2 + CH_2{=}CHOC_2H_5 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow (C_2H_5O)_2CH\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}H\left[\begin{array}{c} CHCH_2 \\ | \\ OC_2H_5 \end{array}\right]_n CH(OC_2H_5)_2$$

$n = 1, 2, 3.$

$$(C_2H_5O)_2CH\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HCH(OC_2H_5)_2 + CH_3CH{=}CHOC_2H_5 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow (C_2H_5O)_2CH\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}H\left[\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CHCH \\ | \\ OC_2H_5 \end{array}\right]_n CH(OC_2H_5)_2$$

$n = 1, 2, 3$

С целью изучения свойств полученных тетраэтилацеталей, а также для подтверждения их строения мы исследовали прежде всего гидролиз тетраэтилацеталей в соответствующие диальдегиды. Оказалось, что все тетраэтилацетали чрезвычайно легко, даже при простом перемешивании с дистиллированной водой при нагревании на водяной бане, гидролизуются с образованием диальдегидов.

Гидролиз тетраэтилацеталя β-этоксиглутарового диальдегида (I) протекает в этих условиях сложно и дает смесь, в которой ИК-спектром обнаружено присутствие глутаконового диальдегида (II) (1687 $см^{-1}$) и β-этоксиглутарового диальдегида (III) (1718 $см^{-1}$) *. При обработке смеси едким натром может быть выделена с выходом 60% натриевая соль енольной формы глутаконового диальдегида (IV а), охарактеризованная в виде известных ацетата (IV б) и бензоата (IV в) [3]. Из нейтральной части после отделения натриевой соли было получено небольшое количество 2,4,6-триэтокситетрагидропирана (V), строение которого подтверждено элементарным анализом, ИК-спектром (отсутствие поглощения в области карбонильной группы)

$$(C_2H_5O)_2CHCH_2\underset{\displaystyle OC_2H_5}{\underset{|}{C}}HCH_2CH(OC_2H_5)_2 \quad (I)$$

$$\downarrow$$

$$\underset{(III)}{HOCCH_2\underset{\displaystyle OC_2H_5}{\underset{|}{C}}HCH_2CHO} + \underset{(II)}{HOCCH_2CH{=}CHCHO} + \underset{(V)}{\text{2,4,6-}(C_2H_5O)_3\text{-тетрагидропиран}}$$

$ROCH{=}CHCH{=}CHCHO$

$R = Na$ (IV) а; $R = COCH_3$ (IV) б; $R = COC_6H_5$ (IV) в.

* ИК-спектры сняты А. Ф. Васильевым.

При аналогичном мягком гидролизе тетраэтилацеталей α-метил-β-этокси (VI) и α,α′-диметил-β-этоксиглутарового диальдегида (VII) с высокими выходами образуются соответственно α-метил-β-этокси-(VIII) и α,α′-диметил-β-этоксиглутаровый диальдегид (IX). Одновременно с этими основными продуктами в небольшом количестве удалось получить натриевые соли енольных форм α-метил- и α,γ-диметилглутаконового диальдегидов

$$(C_2H_5O)_2CHCH(CH_3)CH(OC_2H_5)CH_2CH(OC_2H_5)_2 \quad (VI)$$

$$\downarrow$$

$$HOCC(CH_3){=}CHCH{=}CHONa + HOCCH(CH_3)CH(OC_2H_5)CH_2CHO \quad (VIII)$$

$$(C_2H_5O)_2CHCH(CH_3)CH(OC_2H_5)CH(CH_3)CH(OC_2H_5)_2 \quad (VII)$$

$$\downarrow$$

$$HOCC(CH_3){=}CHC(CH_3){=}CHONa + HOCCH(CH_3)CH(OC_2H_5)CH(CH_3)CHO \quad (IX)$$

Строение этоксидиальдегидов (VIII) и (IX) было подтверждено превращением их соответственно в β-пиколин и 3,5-диметилпиридин при реакции с углекислым аммонием. Кроме того, ИК-спектры этих диальдегидов обнаружили характерные полосы поглощения, отвечающие несопряженной альдегидной группе (1718 $см^{-1}$). Характерная для сопряженной альдегидной группы полоса при 1687 $см^{-1}$ отсутствовала в обоих случаях.

Строение солей енольной формы метил- и диметилглутаконового диальдегида подтверждено УФ-спектрами их водных растворов в сравнении с УФ-спектром известной натриевой соли енольной формы глутаконового диальдегида. Во всех случаях обнаружен максимум поглощения, характерный для системы сопряженных двойных связей. Интересно отметить, что в УФ-спектрах натриевых солей енольных форм метил- и диметилглутаконового диальгедидов нет полосы, характерной для сопряженной альдегидной группы, в то время как в УФ-спектре натриевой соли енольной формы глутаконового диальдегида такой максимум имеется (при 226 *mμ*). Натриевые соли енольных форм метил- и диметилглутаконового диальдегидов при обработке в щелочном водном растворе хлористым бензолом превращаются в соответствующие кристаллические бензоаты, отвечающие по анализу бензоатам енольных форм этих замещенных глутаконовых диальдегидов.

Омыление 1,1,3,5,7,7-гексаэтоксигептана (X) ($n=2$), 1,1,3,5,7,9,9-гептаэтоксинонана (X) ($n=3$) и 1,1,3,5,7,7-гексаэтокси-2,4,6-триметилгептана (XI) водой или очень разбавленной (0,5%-ной) фосфорной кислотой привело к соответствующим этоксидиальдегидам с выходом порядка 60%.

$$(C_2H_5O)_2CHCH_2[\underset{\displaystyle OC_2H_5}{CH}\,CH_2]_n\,CH(OC_2H_5)_2 \qquad (X)$$

$$\downarrow \qquad n = 2,3$$

$$HOCCH_2[\underset{\displaystyle OC_2H_5}{CH}CH_2]_n\,CHO$$

$$(C_2H_5O)_2CH\overset{\displaystyle CH_3}{CH}\left[\underset{\displaystyle OC_2H_5}{CH}\overset{\displaystyle CH_3}{CH}\right]_2 CH(OC_2H_5)_2 \qquad (XI)$$

$$\downarrow$$

$$HOC\overset{\displaystyle CH_3}{CH}\left[\underset{\displaystyle OC_2H_5}{CH}\overset{\displaystyle CH_3}{CH}\right]_2 CHO$$

Строение полученных этоксидиальдегидов подтверждено анализом на содержание этоксигруппы. Однако эти продукты не являются совершенно индивидуальными, так как ИК-спектры показали наличие в них небольших примесей продуктов отщепления этоксигрупп (помимо полосы 1718 $см^{-1}$ имеется очень слабая полоса при 1687 $см^{-1}$).

В продолжение предыдущей работы мы изучили реакцию ортомуравьиного эфира с некоторыми α-замещенными эфирами (α-этил, α-н. бутил, α-фенилвинилэтиловым эфирами) и β-замещенными виниловыми эфирами (β-этил- и β-амилвиниловыми эфирами). Полученные при этом данные подтвердили общие закономерности реакции, установленные нами ранее [1]. В результате реакции были получены не описанные ранее тетраэтилацетали пропионилуксусного, бутирилуксусного и бензоилуксусного альдегидов, а также тетраэтилацетали этил- и амилмалонового диальдегидов. Строение всех продуктов было подтверждено превращением в соответствующие 3(5)-или 4-замещенные пиразолы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакция тетраэтилацеталя малонового диальдегида с винилэтиловым эфиром. К смеси 181 *г* тетраэтилацеталя малонового диальдегида и 30 *мл* насыщенного эфирного раствора хлористого цинка добавили при 55—60° в течение 4 час. раствор 43,2 *г* винилэтилового эфира в 50 *г* тетраэтилацеталя. Смесь перемешивали час при той же температуре, обработали 20%-ным раствором едкого натра, органический слой отделили и высушили (сульфат магния). После отгонки летучих продуктов в вакууме водоструйного насоса остаток разогнали с дефлегматором длиной 50 *см* и головкой полной конденсации. В результате выделили:

1) 149,5 *г* исходного ацеталя с т. кип. 77—80° (3 *мм*); n_D^{19} 1,4115;

2) 49,2 *г* (45,5% выхода от теорет., считая на вошедший в реакцию ацеталь) тетраэтилацеталя β-этоксиглутарового диальдегида с т. кип. 120—122° (3 *мм*); n_D^{19} 1,4220. Найдено: С 61,04; 61,23; Н 10,80; 10,70%. $C_{15}H_{32}O_5$. Вычислено: С 61,61; Н 11,03%.

3) 13,5 *г* 1, 1, 3, 5, 7, 7-гексаэтоксигептана с т. кип. 145—148° (3 *мм*); n_D^{22} 1,4295. Найдено: С 62,80; 63,00; Н 10,90; 10,92%. $C_{19}H_{40}O_6$. Вычислено: С 62,60; Н 11,06.

4) 12,5 *г* 1, 1, 3, 5, 7, 9, 9-гептаэтоксиэтана с т. кип. 174—175° (2 *мм*); n_D^{22} 1,4350. Найдено: С 63,62; 63,47; Н 10,84; 10,80%. $C_{23}H_{48}O_7$. Вычислено: С 63,27; Н 11,08%.

Реакция тетраэтилацеталя малонового диальдегида с пропениловым эфиром. К смеси 44 *г* (0,2 *М*), тетраэтилацеталя малонового диальдегида и 7,5 *мл* насыщенного эфирного раствора хлористого цинка добавили в течение 3 час. при 20—22° раствор 17,2 *г* (0,2 *М*) пропенилового эфира в 44 *г* (0,2 *М*) тетраэтилацеталя. Смесь перемешивали при 50—60° в течение 4 час. После обычной обработки и разгонки в вакууме выделили:

1) 65,3 *г* исходного ацеталя с т. кип. 78—80° (2 *мм*); n_D^{19} 1,4145;

2) 15,7 *г* (43%, считая на вошедший в реакцию ацеталь) тетраэтилацеталя α-метил-β-этоксиглутарового диальдегида с т. кип. 112—115° (2 *мм*); n_D^{19} 1,4251. Найдено: С 62, 53; 62,61; Н 11,14; 11,08%. $C_{16}H_{34}O_5$. Вычислено: С 62,71; Н 11,32%.

3) 8,4 *г* фракции с т. кип. 137—142° (1 *мм*); n_D^{19} 1,4335.

4) 3,9 *г* фракции с т. кип. до 187° (1 *мм*); n_D^{2} 1,4365. Вещества (3) и (4) представляют собой более высокие продукты присоединения строение, которых пока не изучалось.

Реакция тетраэтилацеталя метилмалонового диальдегида с винилэтиловым эфиром. К смеси 43,4 *г* (0,1 *М*) тетраэтилацеталя метилмалонового диальдегида и 5 *мл* насыщенного эфирного раствора хлористого цинка добавили в течение 2,5 час. раствор 7,2 *г* (0, *М*) винилэтилового эфира в 43,4 *г* (0,1 *М*) тетраэтилацеталя. Реакция проходит умеренно экзотермически, к концу добавления винилового эфира максимальный подъем температуры достигал 28°, затем смесь перемешивали в течение часа при 50°. После обычной обработки и перегонки продукта реакции с дефлегматором высотой 30 *см* и голозкой полной конденсации получено:

1) 27,6 *г* исходного ацеталя с т. кип. 83—85° (3 *мм*): $n_D^{20,5}$ 1,4145.

2) 11,6 *г* (46,2%, считая на вошедший в реакцию ацеталь) α-метил-β-этоксиглутарового диальдегида с т. кип. 124—127° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4260. Найдено: С 62,60; 62,66; Н 11,10; 11,10%. $C_{16}H_{34}O_5$. Вычислено: С 62,71; Н 11,32%.

Кроме того, получено 6,3 *г* продукта с т. кип. до 180° (3 *мм*) и $n_D^{20,5}$ 1.4310.

Реакция тетраэтилацеталя метилмалонового диальдегида с пропениловым эфиром. К смеси 47,6 *г* тетраэтилацеталя метилмалонозого диальдегида и 7,5 *мл* насыщенного эфирного раствора хлористого цинка добавили в течение 2 час. при комнатной температуре раствор 17,2 *г* пропенилового эфира в 46 *г* ацеталя, после чего смесь перемешивали два часа при 40—60°. На другой день после обычной обработки и разгонки с дефлегматором в 30 *см* и голозкой полной конденсации получили:

1) 64,9 *г* исходного ацеталя с т. кип. 82—84° (3—4 *мм*); n_D^{20} 1,4145.

2) 16,4 *г* (42% от теорет., считая на вошедший в реакцию ацеталь) тетраэтилацеталя $\alpha\alpha'$-диметил-β-этоксиглутарозого диальдегида с т. кип. 133—136° (4 *мм*); 117—120° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4298. Найдено: С 64,01; 64,17; Н 11,01; 11,20%. $C_{17}H_{35}O_6$. Вычислено: С 63,71: Н 11,32%.

3) 9,8 *г* 1, 1, 3, 5, 7, 7-гексаэтокси-2, 4, 6-триметилгептана с т. кип. 162—165° (4 *мм*); 146—150° (2 *мм*); n_D^{19} 1,4405. Найдено: С 64,85; 64,72; Н 11,11; 11,01%. $C_{22}H_{46}O_6$. Вычислено: С 64,98; Н 11,40%.

4) 1,8 *г* фракции с т. кип. до 195° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4425.

Омыление тетраэтилацеталя β-этоксиглутарового диальдегида (I) и превращения продуктов омыления. 1. 26 *г* (0,089 *М*) тетраэтилацеталя β-этоксиглутарового диальдегида, 10 *мл* 1%-ной фосфорной кислоты и 30 *мл* воды тщательно перемешивали при нагревании на водяной бане до образования

гомогенного раствора. После охлаждения светло-коричневый раствор дважды экстрагирозали эфиром. Водный слой подщелочили 4 *г* твердого едкого натра, причем после охлаждения льдом полученного коричнево-красного щелочного раствора выпала известная натриевая соль енольной формы глутаконового диальдегида в виде красивых золотисто-коричневых игл (1,6 *г*); λ_{max} (в воде) 226 $m\mu$ (lg ε 3,426); 363 $m\mu$ (lg ε 4,545).

При встряхивании водного щелочного раствора 2 *г* натриевой соли енольной формы глутаконового диальдегида с 2 *г* хлористого бензоила получено 2,5 *г* бензоата енольной формы глутаконового диальдегида с т. пл. 119—121° (из водного спирта), который, по литературным данным, имеет т. пл. 116—118° [3]. Найдено; C 71,03; 71,17; H 4,90; 4,95%. $C_{12}H_{10}O_3$. Вычислено: C 71,28; H 4,99%.

При обработке описанной выше соли эквимолярным количеством уксусного ангидрида образуется ацетат енольной формы глутаконового диальдегида с т. пл. 73,5—75° (из петролейного эфира); литературные данные [3]: т. пл. 75°.

Эфирный экстракт, полученный после омыления ацеталя (см. выше), высушили сульфатом магния, эфир отогнали и жидкий остаток перегнали в вакууме. Почти весь продукт перегнался в пределах 80—82° (2 *мм*); n_D^{21} 1,4385. Получено всего 7,8 *г* жидкого продукта, который по анализу представлял собой смесь. Для установления его состава были проведены следующие превращения: а) при добавлении горячего раствора 2 *г* едкого натра в 5 *мл* воды к 2,8 *г* жидкого продукта наблюдается бурная реакция и при охлаждении выпадает 0,9 *г* дигидрата натриевой соли енольной формы глутаконового диальдегида, давшей бензоат с т. пл. 119—120°, идентичный описанному выше. б) 5 *г* жидкого продукта смешали с 3 *г* углекислого аммония, причем наблюдалось разогревание смеси и вспенивание. Жидкие продукты реакции отогнали, растворили в эфире и эфирный раствор высушили (едкое кали и сульфат магния). Путем тщательной разгонки было выделено 1,1 *г* пиридина с т. кип. 112—114°; n_D^{19} 1,5052, пикрат из которого (т. пл. 161—163,55°) оказался идентичным с заведомым образцом.

2. 14,6 *г* (0,05 *М*) тетраэтилацеталя β-этоксиглутарового диальдегида и 20 *мл* дистиллированной воды перемешивали при нагревании на кипящей водяной бане до образования гомогенного раствора. Полученный прозрачный красновато-коричневый раствор смешали с раствором 5 *г* (0,15 *М*) едкого натра в 25 *мл* воды и охладили льдом. Выделено 5,3 *г* (68%) дигидрата натриевой соли енольной формы глутаконового диальдегида, которая с хорошим выходом дает бензоат енольной формы глутаконового диальдегида, идентичный описанному выше.

Щелочной раствор после выделения натриевой соли тщательно извлекали эфиром, экстракт высушили (сульфат магния) и после разгонки получили 1,5 *г* 2, 4, 6-триэтокситетрагидропирана с т. кип. 77—77,5° (1 *мм*): $n_D^{20,5}$ 1,4352. Найдено: C 60,40; 60,70; H 9,95; 10,09%. $C_{11}H_{22}O_4$. Вычислено: C 60,52; H 10,16%.

При обработке 2, 4, 6-триэтокситетрагидропирана 20%-ным раствором едкого натра с выходом до 80% образуется дигидрат натриевой соли енольной формы глутаконового диальдегида, который при реакции с хлористым бензоилом в щелочной среде дал бензоат енольной формы глутаконового диальдегида, идетичный вышеописанному.

3. Смесь 14,6 *г* (0,05 *М*) тетраэтилацеталя β-этоксиглутарового диальдегида (I) и 20 *мл* 0,5%-ной фосфорной кислоты перемешивали при нагревании на водяной бане до образования гомогенного раствора. Смесь охладили, подщелочили раствором 2,8 *г* едкого натра в 20 *мл* воды. К охлажденному щелочному раствору добавили 8,5 *г* (0,05 *М*) хлористого бензоила и энергично встряхивали. Получено 7,4 *г* (70% от теорет.) бензоата енольной формы глутаконового диальдегида, который после кристаллизации

из бензола плавился при 119,5—121° и не дал депрессии с образцом, описанным выше.

Омыление тетраэтилацеталя α-метил-β-этоксиглутарового диальдегида. 1) 17,7 *г* тетраэтилацеталя α-метил-β-этоксиглутарового диальдегида и 20 *мл* 1%-ной фосфорной кислоты энергично перемешивали при нагревании на водяной бане до образования гомогенного раствора. После охлаждения смесь извлекали эфиром. Водный слой подщелочили 2 *г* едкого натра. При охлаждении получен осадок натриевой соли енольной формы метилглутаконозого диальдегида (0,6 *г*), шелковистые белые иглы, λ_{max} (в воде) 363 *mμ* (lg ε 2,769).

Аналогично вышеописанному из натриевой соли получили бензоат енольной формы метилглутаконового диальдегида в виде слегка коричневых игл с т. пл. 110—112° (из спирта). Найдено: С 72,32; 72,17; Н 5,16; 5,21%. $C_{13}H_{12}O_3$. Вычислено: С 72,21; Н 5,59%.

Основной эфирный экстракт (см. выше) высушили сульфатом магния и разогнали в вакууме. Получено 7 *г* (62% от теорет.) α-метил-β-этоксиглутарового диальдегида с т. кип. 88—90° (2 *мм*); n_D^9 1,4395. Найдено: С 61,10; 60,98; Н 9,29; 9,32%. $C_8H_{14}O_3$. Вычислено: С 60,74; Н 8,92%.

Для доказательства строения 5 *г* α-метил-β-этоксиглутарового диальдегида обработали 3 *г* углекислого аммония, как было описано выше для жидкого продукта, выделенного после гидролиза тетраэтилацеталя, β-этоксиглутаконового диальдегида. Получено 1,3 *г* β-пиколина с т. кип. 142—145° и n_D^{15} 1,5085, пикрат из которого имеет т. пл. 148—149° и не дает депрессии с заведомым образцом.

2) 5,4 *г* тетраэтилацеталя α-метил-β-этоксиглутарового диальдегида и 10 *мл* 1%-ной фосфорной кислоты перемешивали при нагревании на кипящей водяной бане до начала выпадения темной смолы. Раствор декантировали от образовавшейся смолистой массы, охладили льдом и прибавили 2 *г* едкого натра. Образовавшуюся темную смесь разбавили ацетоном и на другой день отделили выделившуюся натриевую соль. После промывки ацетоном, эфиром и высушивания получили 4 *г* натриевой соли, из которой обычным путем получено 1,5 *г* бензоата, идентичного вышеописанному.

Омыление тетраэтилацеталя α,α′-диметил-β-этоксиглутарового диальдегида. Смесь 16,5 *г* тетраэтилацеталя αα′-диметил-β-этоксиглутарового диальдегида перемешивали с 20 *мл* 1%-ной фосфорной кислоты при нагревании на водяной бане в течение часа. После охлаждения обработали обычным образом. Из водного слоя выделили белый кристаллический осадок натриевой соли енольной формы α,α′-диметилглутаконового диальдегида (0,8 *г*); λ_{max} (в воде) 275 *mμ* (lg ε 2,051). Из 0,6 *г* соли обычным путем получено 0,5 *г* кристаллического бензоата с т. пл. 113—115,5° (из воды). Найдено: С 73,50; 73,50; Н 6,07; 5,86%. $C_{14}H_{14}O_3$. Вычислено: С 73,02; Н 6,13%.

Из эфирного экстракта после перегонки выделено 7 *г* (~80% от теорет.) α,α′-диметил-β-этоксиглутарового диальдегида с т. кип. 101—104° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4390. Найдено: С 62,85; 62,38; Н 9,67; 9,77%. $C_9H_{16}O_3$. Вычислено %: С 62,76; Н 9,36%.

Из 2,6 *г* полученного диальдегида и 3 *г* углекислого аммония получено аналогично описанному выше, в случае α-метил-β-этоксиглутарового диальдегида, 0,5 *г* жидкости с n_D^{20} 1,5062, из которой был получен пикрат с т. пл. 240—242° (из воды), что соответствует температуре плавления пикрата 3,5-диметилпиридина [4]. Найдено: С 46,21; 46,50; Н 3,60; 3,67%. $C_{13}H_{12}N_4O_7$. Вычислено: С 46,03; Н 3,60%.

Омыление 1, 1, 3, 5, 7, 7-гексаэтоксигептана. 18,2 *г* (0,05 *М*) 1, 1, 3, 5, 7, 7-гексаэтоксигептана омыляли 20 *мл* воды обычным путем. Полученный гомогенный раствор извлекали эфиром. После высушивания сульфатом магния и разгонки получили 6,5 *г* (60% от теорет.) 3,5-диэтоксигептандиаля-1,7 с т. кип. 100,5—102° (0,3—0,5 *мм*); n_D^{20} 1,4462. Найдено: С 60,72; 60,65;

H 9,31; 9,39; OC_2H_5 40,34, 40,72%. $C_{10}H_{20}O_4$. Вычислено: C 61,09; H 9,32; OC_2H_5 44,12%.

Омыление 1, 1, 3, 5, 7, 9, 9-гептаэтоксинонана. Омыление проведено аналогично предыдущему. Из 10,9 *г* 1, 1, 3, 5, 7, 9, 9-гептаэтоксинонана получено ~3 *г* 3, 5, 7-триэтоксинонадиаля-1,9 с т. кип. 140—145° (в бане) при 0,5 *мм*; $n_D^{20,5}$ 1,4510. Найдено: OC_2H_5 44,57; 45,02 %. $C_{15}H_{28}O_5$. Вычислено: OC_2H_5 46,87%.

Результаты определения C и H занижены на 0,7—0,8% (для C) и 0,5—0,6% (для H). Таким образом, полученный продукт не является достаточно чистым. Заниженные результаты можно объяснить скорее всего легкой окисляемостью диальдегида, который быстро приобретает желтую окраску при хранении.

Омыление 1, 1, 3, 5, 7, 7-гексаэтокси-2, 4, 6-триметилгептана. Омыление 13,3 *г* 1, 1, 3, 5, 7, 7-гексаэтокси-2, 4, 6-триметилгептана проведено нагреванием на кипящей водяной бане с 15 *мл* 1%-ной фосфорной кислоты в течение 2,5 час. После обычной обработки и двукратной перегонки получено 2,5 *г* 3,5-диэтокси-2, 4, 6-триметилгептадиальдегида-1,7 с т. кип. 112—115° (2 *мм*); n_D^{18} 1,4580. Диальдегид не удалось выделить в аналитически чистом состоянии, результаты определения C и H так же, как в предыдущем случае, были заниженными, по-видимому из-за легкой окисляемости диальдегида. Найдено: OC_2H_5 36,06; 36,81%. $C_{12}H_{24}O_4$. Вычислено: OC_2H_5 38,78%.

Получение тетраэтилацеталя бензоилуксусного альдегида. К 29,6 *г* (0,2 *M*) ортомуравьиного эфира и 10 *мл* насыщенного эфирного раствора хлористого цинка добавили медленно при температуре не выше 30—35° 14,8 *г* (0,1 *M*) α-фенилвинилэтилового эфира, перемешивали час при 40—45°, после чего смесь обработали 20%-ным раствором едкого натра. Органический слой отделили и высушили (сульфат магния) и разогнали в вакууме. Получено 19,5 *г* (65%) тетраэтилацеталя бензоилуксусного альдегида с т. кип. 148—150° (8 *мм*); n_D^{22} 1,4692, при стоянии кристаллизуется. Найдено: C 68,89; 68,70; H 9,38; 9,38%. $C_{17}H_{28}O_4$. Вычислено: C 69,89; H 9,52%.

Для подтверждения строения 16,3 *г* тетраэтилацеталя прибавили к раствору 3,7 *г* хлоргидрата гидразина и 2,5 *мл* 2 *N* соляной кислоты в 10 *мл* воды при 45—50°. Смесь нагревали 1 час при той же температуре, затем 10—15 мин. на кипящей водяной бане. После охлаждения прозрачный раствор обработали 50 *мл* 40%-ного раствора едкого натра, извлекали эфиром, высушили сульфатом магния. Перегонкой выделено 5,2 *г* (69% от теорет.) 3(5) фенилпиразола с т. кип. 155—157° (3 *мм*), который закристаллизовался. После кристаллизации из воды кристаллы имели т. пл. 76,5—79°, что соответствует литературным данным [5]. Найдено: N 19,19; 19,24%. $C_9H_8N_2$. Вычислено: N 19,43%.

Полученный из фенилпиразола пикрат имел т. пл. 172—172,5°, что также соответствует литературным данным [5].

Получение тетраэтилацеталя бутирилуксусного альдегида. Из 12,8 *г* (0,1 *M*) α-бутилвинилэтилового эфира и 29,6 *г* ортомуравьиного эфира, аналогично предыдущему, получено 15,6 *г* (56%) тетраэтилацеталя бутироилуксусного альдегида с т. кип. 120—122° (9 *мм*); n_D^{22} 1,4260. Найдено: C 65,37; 65,19; H 11,36; 11,26%. $C_{15}H_{32}O_4$. Вычислено: C 65,18; H 11,67%.

Аналогично предыдущему из 11,7 *г* тетраэтилацеталя получено 2,7 *г* (50%) 3 (5)-н. бутилпиразола с т. кип. 115—117° (6 *мм*); $n_D^{19,5}$ 1,4830, пикрат которого имеет т. пл. 110,5—111,5° (из бензола). Найдено: N 20,45; 20,25%. $C_{13}H_{15}O_6N_5$ Вычислено. N 20,76%.

Получение тетраэтилацеталя пропионилуксусного альдегида, Аналогично предыдущему из 20 *г* (0,2 *M*) α-этилвинилового эфира и 59,2 *г* (0,4 *M*) ортомуравьиного эфира получено 29,1 *г* (60% от теорет.) тетраэтилацеталя пропионилуксусного альдегида с т. кип. 71—73° (1 *мм*); $n_D^{17,5}$ 1,4222. Найдено: C 62,65; 62,74; H 11,12; 11,10%. $C_{13}H_{28}O_4$. Вычислено: C 62,87; H 11,37%.

По описанной выше методике из 12,4 *г* тетраэтилацеталя получено 2 *г* (40%) 3(5)-этилпиразола с т. кип. 95—96° (7 *мм*); n_D^{20} 1,4918, пикрат которого имеет т. пл. 129,5—130,5° (из бензола), что соответствует литературным данным [6].

Получение тетраэтилацеталя этилмалонового диальдегида. Аналогично предыдущему из 13,7 *г* (0,137 *М*) β-этилвинилэтилового эфира и 29,6 *г* (0,2 *М*) ортомуравьиного эфира в присутствии 5 *мл* насыщенного эфирного раствора хлористого цинка получено 23,2 *г* (69% от теорет.) тетраэтилацеталя этилмалонового диальдегида с т. кип. 116—118° (16 *мм*); n_D^{20} 1,4190. Найдено: С 62,88; 63,02; Н 11,41; 11,40%. $C_{13}H_{28}O_4$. Вычислено: С 62,87; Н 11,37%.

Из 4,8 *г* тетраэтилацеталя обычным путем получено 1,5 *г* 4-этилпиразола, т. кип. 87—89° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4868, пикрат которого имеет т. пл. 142—145,5° (из бензола). Найдено: N 21,21; 21,23%. $C_{11}H_{11}N_5$. Вычислено: N 21,53%.

Получение тетраэтилацеталя амилмалонового диальдегида. Из 14,2 *г* (0,1 *М*) β-н. амилвинилэтилового эфира и 22,2 *г* (0,15 *М*) ортомуравьиного эфира обычным путем получено 18,8 *г* (65% от теорет.) тетраэтилацеталя н. амилмалонового диальдегида с т. кип. 143—146° (15 *мм*); n_D^{19} 1,4252. Найдено: С 66,05; 66,03; Н 11,66; 11,67%. $C_{16}H_{34}O_4$. Вычислено: С 66,16; Н 11,80%.

Из 14,5 *г* тетраэтилацеталя обычным путем (в отличие от предыдущего использовано 15 *мл* соляной кислоты 1 : 1) получено 1,4 *г* 4-н. амилпиразола с т. кип. 118—120° (2 *мм*); $n_D^{16,5}$ 1,4792, пикрат которого плавится при 75,5—77,5° (из бензола). Найдено: N 16,63; 16,70%. $C_{14}H_{17}O_7N_5$. Вычислено: N 16,80%.

Выводы

1. Изучена возможность использования тетраэтилацеталей малонового и метилмалонового диальдегидов в реакциях наращивания углеродной цепи при взаимодействии с винилэтиловым и пропениловым эфирами.

2. Разработан метод получения и изучено омыление тетраэтилацеталей β-этоксиглутарового, α-метил-β-этоксиглутарового и αα′-диметил-β-этоксиглутарового диальдегидов.

3. Впервые получены тетраэтилацетали пропионил-, бутирил- и бензоилуксусного альдегида и тетраэтилацетали этил- и амилмалонового диальдегида.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
6.VII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Яновская, С. С. Юфит и В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 1246.
2. Т. В. Протопопова и А. П. Сколдинов, Ж. общ. химии **27**, 57 (1957).
3. P. Baumgarten, Ber. **57**, 1622 (1924).
4. М. П. Опарина, Ж. русск. хим. о-ва **61**, 2001 (1929).
5. J. Auwers, Schmidt, Ber. **58**, 537 (1925).
6. А. Н. Несмеянов и др., Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1950**, 350.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 12

В. А. СМИТ, А. В. СЕМЕНОВСКИЙ и В. Ф. КУЧЕРОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ И МЕХАНИЗМА ЦИКЛИЗАЦИИ ИЗОПРЕНОИДОВ *

СООБЩЕНИЕ 2 **. ЦИКЛИЗАЦИЯ ЦИС- И ТРАНС-ГЕРАНИЛАЦЕТОНОВ

Многочисленные работы, посвященные изучению путей биосинтеза тритерпенов и стероидов, позволили сформулировать биогенетическое правило изопреноидов [2], согласно которому оказалось возможным дать единую схему образования в природе полициклических терпенов и стероидов путем структурно избирательной и стереоспецифичной циклизации их ациклических предшественников. Это превращение, протекающее в живом организме под действием ферментов, моделируется реакцией циклизации изопреноидов под действием кислых катализаторов, широко изученной за последние годы [3]. Возможность стереоспецифичного осуществления этой реакции была показана на ряде простых примеров [4—7], однако предложенный для этого метод удобен лишь для циклизации кислот.

Нами была поставлена задача разработать более общую методику для структурно и пространственно избирательной циклизации изопреноидов. Ранее мы показали [1], что метод низкотемпературной циклизации в растворе нитропарафинов под действием 100%-ной серной кислоты достаточно удобен для циклизации кетонов типа псевдоионона и позволяет свести к минимуму изомеризационные превращения образующихся первичных продуктов циклизации. В настоящей работе показано, что та же методика дает возможность гладко осуществлять циклизацию кетонов типа геранилацетона и изучать ее структурную и пространственную направленность.

Для кетонов этого типа в литературе отсутствуют удобные методы циклизации, и поэтому мы вначале подробно исследовали возможность использования различных агентов для этой реакции. Как было ранее показано Навом [8], геранилацетон (I) под действием BF_3 дает сложную смесь продуктов, из которой с выходом только ~17% был выделен 2,5,5,9-тетраметилгексагидрохромен (II), способный легко давать производные 3-окситетрагидроионона (III) и изомеризоваться под действием кислот в дигидро-β-ионон (IV). Мы нашли, что при циклизации (I) при помощи общепринятых циклизующих агентов может образоваться следующая смесь продуктов реакции:

---

* Настоящее исследование было начато под руководством академика И. Н. Назарова.

** Сообщение I см. [1].

(I) → (II) + (IV) + (V) +

(III) + (VI)

Анализ образующейся смеси производился следующим образом: продукт гидратации — 2,6-диметилундекандиол-2-6-он-10 (V) легко отделялся благодаря хорошей растворимости в воде; в оставшейся смеси определялось суммарное содержание (II) и (IV) оксимированием, а индивидуальные продукты выделялись в виде семикарбазонов. Углеводородная фракция детально не исследовалась и ее возможное строение принято на основе данных Штолля [9]. Полученные нами результаты по циклизации (I) под действием различных агентов приведены в табл. 1. Из приведенных данных видно, что содержание продуктов реакции в смеси зависит как от природы циклизующего агента, так и от условий проведения реакции. Образование (V) зависит от содержания воды в реакционной смеси, а количество (VI) и (IV) в основном определяется температурой проведения реакции и может быть сведено до минимума лишь при низких температурах. Именно поэтому классические методики проведения реакции циклизации (температура 0÷30°, неабсолютные среды) оказались совершенно не пригодными для структурно однозначной циклизации (I). Использование различных кислых катализаторов в этих условиях не приводило к удовлетворительным выходам хромена (II). Более подходящим оказался комплекс

Таблица 1

Количество циклизующего агента в *г* на 10 *г* (I)	Количество растворителя в *мл* на 10 *г* (I)	Температура, °C	Время, мин.	Суммарный выход продуктов циклизации, %	Содержание С-О в смеси %	Выход % (II)	(IV)	(V)
H_2SO_4 (98%), 50 *г*	Эфир, 40	−5	80	65	72	15	—	10
H_3PO_4 (85%), 50 *г*	Эфир, 50	60	60	60	15	—	—	—
$(H_3PO_4)_x$, 15 *г*	—	30	10	35	7	—	—	—
HCOOH, 30 *г* + H_2SO_4 4,0 *г*	—	5	40	70	65	15	—	—
HCOOH, 30 *г*	—	70	40	80	70	—	25	—
$BF_3(C_2H_5)_2O$; 10 *г*	Бензол, 80	50	30	65	40	—	10	—
$BF_3 \cdot H_3PO_4$, 20 *г*	—	−30—50	15	53	92	20	—	40*
$BF_3 \cdot H_3PO_4$, 20 *г*	—	−30—50	15	40	91	20	—	—**
Катионит КУ-2, 10 *г*	Вода, 1 *мл*	95	60	70	10	—	5	—
$HClO_4$ (73%) 17,0 *г*	—	−28—35	20	43	85	30	—	50
То же	—	30	2	36	85	25	—	45
»	CH_3NO_2, 20 *мл*	−60	30	50	96	40	—	30
»	$(CH_3CO)_2O$; 55 *г*	25	4	65	80	50	—	5
$HClO_4$ (73%), 17 *г* + P_2O_5, 12,5 *г*	—	4—8	5	60	90	45	—	20
То же	Эфир, 10 *мл*	−10	3	65	90	55	—	15

* Смесь разлагали водой.

** Смесь разлагали пиридином; регенерировалось 40% (I).

Таблица 2

Количество H_2SO_4 в *г* на 10 *г* (I)	Количество растворителя в *мл* на 10 *г* (I)	Температура, °C	Время, мин.	Суммарный выход продуктов циклизации, %	Содержание C=O группы %	Выход % (II)	(IV)	(V)
100%-ная H_2SO_4, 27 *г*	$C_3H_7NO_2$, 20	—65	20	80	95	72	—	—
То же	$C_3H_7NO_2$, 20	—90	15	82	88	60	—	—
»	CH_3NO_2, 20	—55	35	84	95	65	—	5—10
100%-ная H_2SO_4, 1,7 *г*	CH_3NO_2, 20	—30	65	—	—	—	—	—*
100%-ная H_2SO_4, 34 *г*	Эфир, 20	—30	10	85	75	55—60	—	10
Олеум, 15%-ный, 34 *г*	Эфир, 20	—30	10	50	85	40	—	—
77%-ная, 18,0 *г*	—	—25	5	55	72	20	—	40
64%-ная, 30 *г*	—	10	20	50	60	—	5	40

* Полностью регенерирован (I).

$BF_3 \cdot H_3PO_4$, позволяющий снизить температуру реакции, сократить ее время и почти полностью устранить образование (IV) и (VI). Однако и в этом случае получается заметное количество диола (V), причем гидратация происходит в момент разложения реакционного комплекса водой. Мы показали, что применение хлорной кислоты также сводит к минимуму образование (IV) и (VI). При этом выход диола (V) определяется концентрацией хлорной кислоты и не зависит от других факторов (температура, время реакции, количество кислоты). Подавить образование (V) удается уменьшением содержания воды в реакционной среде добавлением P_2O_5 или $(CH_3CO)_2O$. Таким путем можно довести выход хромена (II) до 50—55%, однако при этом может образоваться взрывоопасная смесь.

Дальнейшие исследования по подбору условий показали, что получить с хорошим выходом хромен (II) удается лишь при применении 100%-ной серной кислоты при низкой температуре в растворе нитропарафина (табл. 2). В этих условиях реакция протекает вполне однозначно, и выход хромена может достигать 70—75%. Замена нитропарафинов другими растворителями с низкой температурой замерзания дает худшие результаты.

Разработанный нами удобный метод циклизации геранилацетона в хромен, позволяющий проводить эту реакцию в максимально мягких условиях, дал нам возможность изучить пространственную направленность этой реакции, что было важно для подтверждения общих закономерностей стереохимии и механизма реакции циклизации изопреноидов. Для этой цели геранилацетон, полученный по методу Кэролла [10] и являвшийся смесью транс-цис-изомеров (3 : 2), был разделен путем фракционирования на колонке эффективностью 100 теоретических тарелок. Полученные фракции очищались через семикарбазоны, в результате чего были выделены индивидуальные стереоизомеры геранилацетона: транс-$\Delta^{6,7}$-геранилацетон (Ia), семикарбазон, т. пл. 95—95,5° (литературные данные [11]: т. пл. 92—93°) и цис-$\Delta^{6,7}$-геранилацетон (Iб), семикарбазон, т. пл. 89—90° (литературные данные [11], т. пл. 90—91°). При циклизации (Ia) был получен с выходом ~80% хромен (IIa), дающий с высоким выходом семикарбазон 3-окситетрагидроионо-

=NNHCONH$_2$ OH

(I) а) транс б) цис

(II) а) транс б) цис

(III) а) т.пл. 192-193° б) т.пл. 136-139°

на с т. пл. 192—193° (IIIа) (литературные данные [8]: т. пл. 193—193,5°). В тех же условиях циклизация (Iб) приводит к изомерному хромену (IIб), который образует семикарбазон с т. пл. 136—139° (IIIб) (литературные данные [12]: т. пл. 137°; [13]: т. пл. 138—145°). При циклизации смеси (Iа) и (Iб) в соотношении 3 : 2 получается смесь хроменов (IIа) и (IIб), из которой было выделено 50% (IIIа) и ~10% (IIIб). Как было доказано Олофом [14], хромен (IIа), дающий семикарбазон (IIIа) с т. пл. 192—193°, обладает транс-сочленением колец, и, следовательно, изомерный ему хромен (IIб), дающий семикарбазон (IIIб) с т. пл. 136—139°, должен иметь цис-сочленение колец.

Полученные данные показывают, что в разработанных нами условиях реакция циклизации геранилацетона протекает стереоспецифично, причем из транс-изомера (Iа) образуется хромен с транс-сочленением циклов, а из цис-изомера (Iб) — хромен с цис-сочленением циклов *. Этот результат хорошо согласуется с представлениями Ружички о механизме циклизации изопреноидов.

Как следует из этих представлений, возможны два крайних случая механизма циклизации 1,5-диенов, которая рассматривается как частный случай электрофильного присоединения по C=C связи. В первом случае реакция может идти с промежуточным образованием классических плоских карбониевых ионов, тогда как во втором — через стадию образования неклассического катиона, в котором сохраняется исходная конфигурация заместителей. Очевидно, что если в какой-либо из определяющих конфигурацию стадий реакции промежуточным продуктом является классический карбониевый ион, то при этом вообще должна образовываться смесь возможных стереоизомеров с преобладанием энергетически более выгодного. Если же промежуточной фазой реакции является неклассический катион или π-комплекс, то в этом случае реакция должна проходить по схеме антипараллельного присоединения и давать продукты, конфигурация которых определяется только конфигурацией и конформацией исходного диена. Отсюда следует, что при образовании бициклической системы в результате циклизации ациклического 1,5,9-триена, стереохимия сочленения колец будет определяться расположением заместителей у 5,6—C=C связи, только в том случае, если реакция идет в одну стадию без образования устойчивых промежуточных моноциклических продуктов **. Если же циклизация будет идти в результате последовательного замыкания сначала одного, а затем другого циклов, то образующийся бициклический продукт независимо от изомерии по центральной C=C связи исходного триена должен обладать цис-сочленением колец, как это имеет место при циклизации Δ^4-бутенилциклогексенов [7].

Применение этих представлений к наблюдавшемуся нами случаю стереоспецифичной циклизации геранилацетона позволяет представить механизм этой реакции в виде общей схемы, приведенной ниже.

Поскольку реакция циклизации (I) оказалась стереоспецифичной, то исключается образование плоского карбониевого иона в определяющей конфигурацию фазе реакции, т. е. на стадии образования цикла. Стереоспецифичность циклизации показывает также, что образование бициклического хромена идет не через стадию первоначального замыкания одного цикла, так как в этом случае и из (Iа) и из (Iб) должен был образоваться один и тот же цис-хромен (IIб).

---

* Нав показал [8], что под действием BF_3 и из чистого (Iа) и из смеси (Iа) и (Iб) образуется с одинаковым выходом один и тот же транс-хромен (IIа).

** Для ациклических соединений рассматривается лишь энергетически более выгодная кресельная конформация.

(I)а

(II)а СКБ т.пл. 192-193°

(I)б

(II)б СКБ т.пл. 136-139°

Таким образом, наши результаты показывают, что при образовании бициклической системы хромена оба цикла замыкаются одновременно, причем образующиеся связи антипараллельны, как это и должно быть, если рассматривать в качестве промежуточной стадии реакции образование неклассического катиона. Нужно отметить, что в очень немногочисленных работах по стереохимии циклизации ациклических соединений исследовались только соединения с транс-конфигурацией центральной C=C связи [6, 15], что не дало возможности однозначно решить вопрос о пространственной направленности реакции по этому центру, определяющему стереохимию сочленения колец. Вопрос о пространственной направленности реакции решался достаточно строго лишь для концевой двойной связи [4, 5, 6], которая к тому же была, как в случае апофарнезиловой кислоты [6], дизамещенной, а не тризаме-

COOH

COOH

OH

транс-транс-апофарнезиловая кислота

COOH

OH

COOH

транс-цис-апофарнезиловая кислота

щенной, что наиболее характерно для изопреноидов. Результаты наших опытов по стереоспецифической циклизации геранилацетона показывают, что и в тех случаях, когда реакция идет с участием трехзамещенной C=C связи, и где, следовательно, возможно промежуточное образование энергетически выгодного третичного карбониевого иона, реакция тем не менее проходит как антипараллельное и одновременное присоединение по участвующим в реакции двойным связям с вероятным промежуточным образованием неклассического катиона (π-комплекса).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Циклизация транс-$^{\Delta 6,7}$-геранилацетона (Iа) К охлажденному до —65°-раствору 30 *мл* серной кислоты (100 %) в 40 *мл* сухого нитропропана прибавляли в течение 15 мин. при перемешивании 20 *г* транс-геранилацетона.

Образующийся прозрачный раствор лимонно-желтого цвета выдерживали еще 5 мин. при этой температуре и выливали при перемешивании в смесь 300 *мл* петролейного эфира и 400 *мл* ледяной воды. Бесцветный органический слой отделяли, водный раствор экстрагировали петролейным эфиром (4×100 *мл*), соединенный экстракт промывали раствором бикарбоната натрия, водой и сушили поташом. После удаления растворителя остаток перегоняли в вакууме. Получено 16,0 *г* транс-хромена (IIа), т. кип. 67—68° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4850 (литературные данные [8]: т. кип. 82—83° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4865); по данным оксимирования продукт циклизации содержит 95% кетогруппы.

Из 3,0 *г* (IIа) обычным путем получено 3,7 *г* (выход 90%) семикарбазона (IIIа) (т. пл. 183—185°), который после двукратной перекристаллизации из водного метанола имеет т. пл. 192—193° (литературные данные [8]: т. пл. 193—193,5°). Найдено: С 62,02; 62,15; Н 10,04; 9,84; N 15,54; 15,46%. $C_{14}H_{27}N_3O_2$. Вычислено: С 62,42; Н 10,00; N 15,6%.

Циклизация цис-$\Delta^{6,7}$-геранилацетона (Iб). Аналогично предыдущему опыту из 4,0 *г* цис-геранилацетона получено 2,6 *г* продукта циклизации (IIб), т. кип. 67—72° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4820, который по данным оксимирования содержит 92% кетогруппы. Из 2,2 *г* этого продукта получено 2,7 *г* семикарбазона в виде густого масла, которое постепенно закристаллизовывается (т. пл. 100—125°). После перекристаллизации из этилацетата получено 1,2 *г* семикарбазона (IIIб), т. пл. 136—139° (литературные данные [13]: т. пл 137°; [12]: т. пл. 138—145°), из маточных растворов выделено еще 0,3 *г* (IIIб) с т. пл. 124—130°. Остаток после отделения (IIIб) — некристаллизующееся масло. Общий выход (IIIб) — 50% (считая на IIб)*. Найдено: С 62,48: 62,65; Н 10,23; 10,09%; $C_{14}H_{27}N_3O_2$. Вычислено: С 62,42; Н 10,00%.

Циклизация смеси цис-$\Delta^{6,7}$-и транс-$\Delta^{6,7}$-геранилацетонов (2:3). Исходный геранилацетон получали по методу Кэролла [10], т. кип. 74—78° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4670. Опыт проводился аналогично вышеописанным. Из 20 *г* смеси (Iа) и (Iб) получено 14,5 *г* смеси (IIб) и (IIб) с т. кип. 61—66° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4840, содержащей по данным оксимирования 92% кетона. Из 3,0 *г* этой смеси обычным путем получено 2,5 *г* (выход 50%) семикарбазона (IIIа) с т. пл. 183—185°, идентичного описанному в первом опыте. Из маточных растворов после удаления растворителя удается выделить ~0,25 *г* семикарбазона (IIIб) с т. пл. 135—141° (выход ~6%).

Циклизация геранилацетона под действием 73%-ной $HClO_4$**. В охлажденную до —35° хлорную кислоту (10 *мл*) прибавляли при перемешивании геранилацетон (10 *г*) так, чтобы температура не поднималась выше —30° (5 мин.). Затем выдерживали смесь еще 5 мин. при этой температуре и выливали при перемешивании в смесь 100 *мл* эфира и 100 *мл* ледяной воды. Эфирный слой отделяли, водный раствор экстрагировали эфиром, объединенный экстракт промывали раствором бикарбоната натрия, сушили поташом (экстракт 1). Кислый водный раствор нейтрализовали 40% NaOH и экстрагировали эфиром в течение 20 час. в перколяторе (экстракт 2).

Из экстракта 1 после удаления эфира осталось 4,3 *г* смеси хроменов в виде бесцветной жидкости с n_D^{20} 1,4822, содержащей по данным оксимирования 90% кетона, дающей с выходом 56% семикарбазон (IIIа), т. пл. 192—193°. Из экстракта 2 после высушивания поташом***, отгонки эфира

---

* Сравнительно низкий выход семикарбазона (IIIб) возможно объяснить незначительной примесью труднорастворимого (IIIа).

** Во всех опытах по подбору условий использовалась смесь цис-транс-изомеров геранилацетона. Из получающейся смеси (IIа) и (IIб) выделялся лишь легко отделяемый семикарбазон (IIIа), отвечающий (IIа).

*** Если сушить экстракт 2 кислыми осушителями, то при последующей перегонке иногда наступала дегидратация (V).

и перегонки в вакууме получено 5,5 *г* диола (V) в виде вязкой жидкости с т. кип. 153—155° (1 *мм*): n_D^{20}1,4726. Найдено: С 67,72; 67,90; Н 11,31; 11,48%. $C_{13}H_{26}O_3$. Вычислено: С 67,72; Н 11,38%.

Доказательство строения диола (V). 13,0 *г* (V) нагревали в вакууме в присутствии следов $KHSO_4$. При 190° начинается бурное выделение воды, заканчивающееся в течение 5 мин. Смесь охлаждали, экстрагировали эфиром, сушили и перегоняли. Получено 8,9 *г* смеси изомеров геранилацетона с т. кип. 97—105° (2 *мм*); n_D^{20}1,4648. Литературные данные для (I) [8]: т. кип. 92—93° (2 *мм*); n_D^{20}1,4650. При гидрировании полученного продукта над Pt в этиловом спирте поглощается 1,8 *М* H_2 и образуется тетрагидрогеранилацетон с т. кип. 87—89° (2 *мм*); n_D^{25}1,4375, из которого с выходом 85% был получен семикарбазон с т. пл. 93—94° (из водного метанола) (литературные данные [16]: т. пл. 95—96°), не давший депрессии температуры плавления с заведомым образцом.

Циклизация геранилацетона под действием смеси $HClO_4$ и P_2O_5. К 10 *мл* хлорной кислоты (73%) постепенно прибавляли при —10° 12,5 *г* фосфорного ангидрида, повышая к концу прибавления температуру до 30÷35°. Получившийся зеленоватый раствор фильтровали, разбавляли 10 *мл* абсолютного эфира и охлаждали до — 35°. Затем в течение 6 мин. к смеси при перемешивании было прибавлено 10,0 *г* геранилацетона так, чтобы температура не превышала — 25°. Перемешивали еще 10 мин. при — 30° и выливали в смеси 150 *мл* ледяной воды и 150 *мл* эфира. Дальнейшая обработка проводилась, как описано в предыдущем опыте. Выделено 6,6 *г* смеси хроменов (IIа) и (IIб) с n_D^{21}1,4855, содержавшей 90% кетогруппы (по оксимированию) и давшей с выходом 52% семикарбазон (IIIа), который после перекристаллизации имел т. пл. 192—193°. Из кислого водного раствора выделено 2,6 *г* диола (V) с т. кип. 160—161° (2 *мм*); n_D^{21}1,4722.

Циклизация геранилацетона под действием комплекса $BF_3 \cdot H_3PO_4$. а) К охлажденному до — 60° комплексу $BF_3 \cdot H_3PO_4$ (20,0 *г*) прибавляли при перемешивании геранилацетон (10,0 *г*) так, чтобы температура не повышалась выше — 35÷30° (15 мин). Полученную вязкую массу оранжевого цвета разлагали добавлением 50 *мл* ледяной воды. После обычной обработки выделено 5,3 *г* смеси хроменов (IIа) и (IIб); n_D^{16}1,4825, которая содержит 92% кетогруппы (оксимированием) и дает с выходом 40% семикарбазон (IIIа), с т. пл. 192—193° (из метанола). Из кислого водного раствора выделено 4,7 *г* диола (V) с n_D^{20}1,4710.

б) В тех же условиях циклизации, но с предварительной обработкой пиридином до разложения водой, получено 9,3 *г* продукта реакции, из которого путем перегонки выделено 3,9 *г* вещества, отвечающего по константам хромену (n_D^{21}1,4805, 91% кетогруппы) и давшему с выходом 45% семикарбазон с т. пл. 192—193° и 3,3 *г* геранилацетона с т. кип. 90—92° (2 *мм*); n_D^{21}1,4685. Из кислого водного раствора диол (V) выделить не удалось.

Циклизация геранилацетона под действием катионита КУ-2. 20,0 *г* геранилацетона и 15 *г* катионита КУ-2, содержавшего 1,5 *г* воды, встряхивали в утке при 90°. Ход реакции контролировался по изменению показателя преломления и содержания кетогруппы в продукте. Через 3 часа (n_D^{20}1,5070, 12% кетона) продукт реакции отфильтровывали от смолы и перегоняли при 1 *мм*. Получено: фракция I, 2,4 *г*, т. кип. 60—71°; n_D^{17}1,4958; 5,8% кетона, фракция II, 9,0 *г*, т. кип. 71—85°; n_D^{17}1,5058; 14,5% кетона. Фракцию II хроматографировали на Al_2O_3 и при вымывании петролейным эфиром получено 7,2 *г* углеводорода (кетона не содержит) с т. кип. 65—70°; n_D^{21}1,5090—1,5150; λ_{max} 240*mμ* (ε 6440). Найдено: С 88,48; 88,69; Н 11,50; 11,55%. $C_{13}H_{20}$. Вычислено: С 88,56; Н 11,44%.

Полученный углеводород при гидрировании над платиной в растворе уксусной кислоты поглощает два моля водорода и является бициклическим углеводородом. Для доказательства наличия в смеси (VI) 20,0 *г* углеводорода дегидрировали пропусканием над палладированным углем при 380°. Через несколько циклов показатель преломления перестал изменяться. Получено 0,4 *г* 1,6-диметилнафталина с n_D^{20} 1,5785 1,5805, давшего 0,35 *г* пикрата с т. пл. 111—112° (из этанола). По литературным данным [17] пикрат 1,6-диметилнафталина имеет т. пл. 110—111°.

ВЫВОДЫ

1. Изучена циклизация геранилацетона под действием различных кислых агентов; найдены оптимальные условия проведения этой реакции, позволяющие получить хромен с выходом 70—75%.

2. Предложенный метод является стереоспецифическим методом циклизации геранилацетона, позволяющим из транс-Δ(6,7)-геранилацетона получать хромен с транс-сочленением циклов, а из цис-Δ(6,7)-геранилацетона преимущественно хромен с цис-сочленением циклов.

3. Реакция циклизации геранилацетона протекает как одновременное и антипараллельное присоединение по центральной C=C связи; рассмотрен возможный механизм этого превращения.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
9.VII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Смит, А. В. Семеновский и В. Ф. Кучеров, Докл. АН СССР **124**, 1080 (1959).
2. L. Ružicka, Experientia **9**, 357 (1953).
3. В. А. Смит и В. Ф. Кучеров, Успехи химии **28**, 272 (1959).
4. G. Gamboni, H. Schinz, A. Eschenmoser, Helv. chim. acta **37**, 964, (1954).
5. H. Helg, H. Schimz, Helv. chim. acta **35**, 2406 (1952).
6. P. Stadler, A. Nechvatal, A. Frey, A. Eschenmoser, Helv. chim. acta **40**, 1373 (1957).
7. V. Burnop, R. Linstead, J. Chem. Soc. **1940**, 720.
8. Y. R. Naves, P. Ardizio, Bull. Soc. chim. France **1950**, 1193.
9. G. Büchi, K. Biemann, B. Vittimberg, M. Stoll, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 2622 (1956).
10. M. F. Caroll, J. Chem. Soc. **1940**, 704.
11. O. Isler, R. Rëegg, L. H. Chopard-dit-Jean, A. Winterstein, O. Wiss, Helv. chim. acta **41**, 786 (1958).
12. P. de Tribolet, H. Schinz, Helv. chim. acta **37**, 2184 (1954).
13. M. Stoll, B. Willhalm, G. Büchi, Helv. chim. acta **38**, 1573 (1955).
14. G. Ohloff, G. Schade, Ber. **91**, 2017 (1958).
15. P. Stadler, A. Eschenmoser, H. Schinz, G. Stork, Helv. chim. acta **40**, 2191 (1957).
16. И. Н. Назаров, Б. П. Гусев и В. И. Гунар, Ж. общ. химии **28**, 1456 (1957).
17. G. Clemo, H. Dickenson, J. Chem. Soc. **1935**, 735.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 12

М. И. БАТУЕВ, А. А. АХРЕМ и А. Д. МАТВЕЕВА

ОПТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ И ИХ АЦЕТАТОВ

Тройные связи ацетиленовых спиртов, с одной стороны, и их ацетатов — с другой, различны по своей реакционной способности. Так, при взаимодействии первичных, вторичных и третичных ацетиленовых спиртов с бромноватистой кислотой они все одинаково образуют непредельные дибромиды; ацетаты же вторичных и третичных ацетиленовых спиртов реагируют по тройной связи с образованием соответствующих насыщенных соединений — ацетатов дибромкетонов; лишь ацетаты первичных ацетиленовых спиртов образуют, как и спирты, непредельные транс-дибромиды [1]:

$$\underset{\displaystyle OR}{CH_2}-C\equiv CH \xrightarrow[Br_2]{2HOBr\ или} \underset{\displaystyle OR}{CH_2}-\overset{\displaystyle Br}{C}=\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle Br}{C}} \qquad (R=H,\ CO-CH_3).$$

$$CH_3-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{CH}-C\equiv CH \xrightarrow{2HOBr} CH_3-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{CH}-\overset{\displaystyle Br}{C}=\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle Br}{C}}$$

$$CH_3-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle O-CO-CH_3}{CH}-C\equiv CH \xrightarrow{3HOBr} CH_3-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle O-CO-CH_3}{CBr}-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-C(H)Br_2$$

$$HC_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle OH}{C}}-C\equiv CH \xrightarrow{2HOBr} H_3C-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle OH}{C}}-\overset{\displaystyle Br}{C}=\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle Br}{C}}$$

$$H_3C-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle O-CO-CH_3}{C}}-C\equiv CH \xrightarrow{2HOBr} H_3C-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle O-CO-CH_3}{C}}-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-C(H)Br_2$$

Представляет интерес выяснить физические основы отмеченного различия в реакционной способности тройных связей ацетиленовых спиртов и их ацетатов, что мы и попытаемся сделать при посредстве исследования спектров комбинационного рассеяния света следующих первичных,

вторичных, третичных спиртов и их ацетатов

$$\begin{array}{l} CH_2-C\equiv CH \\ | \\ OH \end{array} \quad (I) \qquad\qquad \begin{array}{l} CH_2-C\equiv CH \\ | \\ O-CO-CH_3 \end{array} \quad (II)$$

$$\begin{array}{l} H_3C-CH_2-CH_2-CH-C\equiv CH \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\ \ OH \end{array} \quad (III) \qquad \begin{array}{l} H_3C-CH_2-CH_2-CH-C\equiv CH \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\ \ O-CO-CH_3 \end{array} \quad (IV)$$

$$\begin{array}{l} H_3C-CH-CH-C\equiv CH \\ \qquad\ | \qquad | \\ \quad\ CH_3 \ \ OH \end{array} \quad (V) \qquad \begin{array}{l} H_3C-CH-CH-C\equiv CH \\ \qquad\ | \qquad | \\ \quad\ CH_3 \ \ O-CO-CH_3 \end{array} \quad (VI)$$

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ H_3C-C-C\equiv CH \\ | \\ OH \end{array} \quad (VII) \qquad \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ H_3C-C-C\equiv CH \\ | \\ O-CO-CH_3 \end{array} \quad (VIII)$$

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ H_3C-CH_2-C-C\equiv CH \\ | \\ OH \end{array} \quad (IX) \qquad \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ H_3C-CH_2-C-C\equiv CH \\ | \\ O-CO-CH_3 \end{array} \quad (X)$$

Спектры гидроксильной группы и метинной при ацетиленовой связи ($\equiv C-H$) указывают на включение их в водородную связь. Действительно, частоты колебаний гидроксильных групп исследованных спиртов размыты в широкую полосу, охватывающую спектральный интервал $\sim 3200-3600$ *см*$^{-1}$ и весьма характерную для гидроксилов, включенных в водородную связь (табл. 1). Полосы имеют структуру: состоят как бы из двух перекрывающихся полосок с довольно далеко отстоящими друг от друга максимумами их интенсивности (интервал между макси-

Таблица 1

Частоты колебаний некоторых групп ацетиленовых спиртов и их ацетатов (*см*$^{-1}$)

Спирты	Полоса O—H	Максимумы на полосе O—H	Частота свободного OH: жидкость	Частота свободного OH: раствор в CCl_4	$C\equiv C$	$\equiv C-H$: жидкость	$\equiv C-H$: раствор в CCl_4
(I)	3200—3600	3410,3570	3639	—	2117,2127	3278,3294,3309	3312
(III)	3200—3600	3402,3562	3619	3620	2102,2111,2120	3285,3301,3315	3311
(V)	3200—3600	3394,3563	3620	3621	2112,2123	3291,3309	3311
(VII)	3200—3600	3380,3549	3614	3614	2093,2116	3286,3298,3312	3309
(IX)	3200—3600	3378,3548	3613	3612	2093,2105,2120	3289,3305,3320	3306

Ацетаты	$C\equiv C$	$C=O$	$\equiv C-H$: жидкость	$\equiv C-H$: раствор CCl_4
(II)	2119,2130	1731,1742,1754	3279,3294,3310	3311
(IV)	2118,2128	1736,1750,1763	3236,3256,3271,3287,3305,3319	3310
(VI)	2115,2124	1733,1744,1755	3237,3251,3266,3281,3294,3309,3328	3309
(VIII)	2111,2121 2152,2165	1737,1746,1757	3236,3261,3271,3285,3295,3311, 3323,3342	3308
(X)	2109,2122	1738,1747,1757	3238,3254,3270,3286,3302,3316,3327	3308

мумами составляет примерно ~160 $см^{-1}$). С высокочастотной стороны полосы наблюдается отдельная линия, весьма слабая по интенсивности, теряющаяся в фоне; она характеризует гидроксил, не включенный в водородную связь, например находящийся на конце ассоциированной цепи молекул и т. п., что подтверждается наличием этой линии в спектрах растворов (~10 об.%) спиртов в четыреххлористом углероде: межмолекулярные водородные связи в этих растворах разрываются, гидроксил высвобождается из водородной связи, его частота колебаний в виде линии фиксируется в спектре; широкая же полоса гидроксильной группы, обусловленная включением ее в водородную связь, естественно в спектре раствора не наблюдается. С переходом от первичных ко вторичным и далее — к третичным спиртам частота колебаний гидроксильной группы, не включенной в водородную связь, несколько понижается, отражая, по-видимому, повышающуюся в этом ряду спиртов их кислотность [2]. Пропаргиловый спирт в четыреххлористом углероде не растворяется, смесь расслаивается: комплексы молекул этого спирта, образованные при посредстве межмолекулярных водородных связей, весьма прочны и при смешении пропаргилового спирта с четыреххлористым углеродом не разрушаются.

Водородный атом метинной группы ≡C—H в ацетиленовых соединениях сильно протонизирован [3], химически это сказывается в его большой подвижности, в способности замещаться на металл, вступать в водородную связь (4). Частота ≡C—H представлена в спектре не одной линией, как следовало бы ожидать у изолированных молекул исследуемых спиртов, а узкой полоской, образованной, как правило, тремя частотами, расположенными на общем фоне. В спектрах растворов спиртов в четыреххлористом углероде (~10 об.%), в котором ассоциированные комплексы молекул спиртов распадаются на отдельные молекулы, сохраняется и делается интенсивной высокочастотная линия указанной полосы ≡C—H, характеризующая частоту колебаний этой группы у отдельных молекул. Наличие в спектрах жидких спиртов не отдельных характерных для связей O—H и ≡C—H частот, а структурных полосок является следствием частотной модуляции колебаний этих групп межмолекулярными колебаниями по водородным связям [5, 6]. Ниже приведены для пропаргилового спирта примерные схемы ассоциированных при посредстве водородных связей комплексов молекул: комплексы, образованные только при посредстве связей O—H, при посредстве связей O—H и ≡C—H, как цепочные, так возможно и кольцевые. Очевидно, аналогичного вида комплексы образуются и у других исследованных спиртов

```
                     H2C—C≡CH            H2C—C≡CH        H—C≡C—CH2
                         |                   |                    \
           O—H  ···  O—H  ···  O—H  ···  O—H...                    O—H
           |                   |                                   :   :
   H—C≡C—CH2               H2C—C≡CH                                H—O
                                                                      \
                                                                       H2C—C≡C—H
                        ··· H—C≡C—CH2                 H2C—C≡C—H
                                    |                /          ·
      H2C—C≡C—H  ···  O—H  ···  O—H ···         H—O              · O—H
              |       |                            ·            /
       ··· H—O       H2C—C≡C—H...                   ·  H—C≡C—CH2
```

В спектрах жидких спиртов в области частот связей C≡C наблюдаются 2—3 частоты; в спектрах растворов спиртов в четыреххлористом углероде остается высокочастотная линия или же она усиливается по интенсивности. В спектре жидкого пропаргилового спирта, казалось бы, должны наблюдаться две частоты C—H метиленовой группы, однако

в действительности их наблюдается семь, причем весьма интенсивных, в области 2870—2977 $см^{-1}$; из них пять частот в области 2907—2977 $см^{-1}$ образуют интенсивную полосу (см. спектры). По-видимому, такое большое количество линий частично связано с участием молекул пропаргилового спирта в различного вида комплексах, в которых группа CH_2 занимает различное положение, но в основном это явление обусловлено, очевидно, отмеченной выше межмолекулярной частотной модуляцией по водородным связям, которая сказывается и на колебаниях связей CH_2, а возможно и C≡C. Увеличение числа линий в области частот колебаний метиленовых и метинных групп наблюдается и в спектрах других спиртов.

В ацетатах исследованных спиртов водородные связи устанавливаются при посредстве метинной и карбонильной групп, при этом возможно образование цепочных и кольцевых комплексов, а также внутримолекулярной водородной связи по следующим примерным схемам для ацетата пропаргилового спирта:

$$\ldots O{=}C(CH_3){-}O{-}\overset{3}{C}H_2{-}\overset{2}{C}{\equiv}\overset{1}{C}{-}H\ldots O{=}C(CH_3){-}O{-}\overset{3}{C}H_2{-}\overset{2}{C}{\equiv}\overset{1}{C}{-}H\ldots$$

$$\begin{array}{l} H_2\overset{3}{C}{-}\overset{2}{C}{\equiv}\overset{1}{C}{-}H\cdots O{=}C{-}CH_3 \\ O \qquad\qquad\qquad\qquad\quad O \\ H_3C{-}C{=}O\cdots H{-}\underset{1}{C}{\equiv}\underset{2}{C}{-}\underset{3}{C}H_2 \end{array} \qquad \begin{array}{c} H_2C{-}C{\equiv}C{-}H \\ O \qquad\qquad \vdots \\ \quad C{=}O \\ CH_3 \end{array}$$

Ацетаты других спиртов, очевидно образуют аналогичные комплексы. Самым ярким проявлением водородной связи в спектрах ацетатов являются структурные полоски С—Н (см. табл. 1); если у ацетата пропаргилового спирта она не отличается существенно от полоски С—Н исследованных спиртов (по ширине также равна, примерно, 30 $см^{-1}$ с просчитываемыми на ней тремя частотами), то у ацетатов вторичных и третичных спиртов она существенно отличается по ширине (достигает ~100 $см^{-1}$) и по значительно большему числу просчитываемых на ней частот (6—8), в чем проявляется, очевидно, влияние ацетильной группы. Связи C≡C, C=O в спектрах ацетатов характеризуется 2—3 частотами. По-видимому, наличие многих частот в спектрах указанных связей частично связано с участием их в различного вида ассоциированных комплексах, но в основном оно является следствием отмечавшейся выше частотной модуляции (особенно связей ≡С—Н) межмолекулярными колебаниями по водородным связям. В спектрах растворов ацетатов в четыреххлористом углероде сохраняется высокочастотная линия указанных групп, что связано с разрывом комплексов и наличием в растворах, главным образом мономерных молекул.

Главное и существенное оптическое отличие ацетатов вторичных и третичных спиртов от ацетата первичного спирта и от спиртов заключается в отмеченной более широкой у них структурной полоске ≡С—Н за счет главным образом более низкочастотного ее края, что отражает более кислые свойства этой связи в этих ее колебательных состояниях [3]. Эта физическая особенность связи ≡С—Н исследованных ацетатов вторичных и третичных спиртов, по-видимому и находится в связи с отмеченным выше особенным их химическим поведением в отношении бромноватистой кислоты. Протонизированный (кислотный) атом водорода связи ≡С—Н ацетатов вторичных и третичных спиртов легко вступает в реакцию с весьма слабой бромноватистой кислотой: происхо-

дит нуклеофильное присоединение гидроксила HOBr к протонизированному водородному атому связи $\equiv$C—H с последующим электрофильным присоединением Br к C_1-атому. Это присоединение сообщает импульс электронной системе связи C$\equiv$C в сторону атома C_1, что усиливает разэкранирование положительного ядра атома C_2 и способствует нуклеофильному присоединению кислородного атома другой молекулы HOBr к атому C_2 с дополнительным импульсом электронной системы C$\equiv$C в сторону атома C_1, стимулирующим последующее электрофильное присоединение, по-видимому положительных ионов Br и H к C_1

$$-\underset{OAc}{\overset{|}{C}}-C\equiv C\;(+\,Br,\ \ddot{O}H,\ H;\ O,\ Br,\ H) \longrightarrow -\underset{OAc}{\overset{|}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C(H)Br_2+H_2O$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Физические свойства исследованных соединений приведены в табл. 2.

Спектры комбинационного рассеяния света снимались на отечественном спектрографе ИСП-51 со средней камерой и на спектрографе Хильгера E 612 от возбуждающей синей линии 4358 Å ртутной лампы *.

Пропаргиловый спирт (I), $\Delta\nu$ *см*$^{-1}$: 212(3*)—219(5*)—231(4*) полоса, 315(8ш), 557(4), 621—710 (3, полоса; на ней частоты: 632—647*—663*—679*—691*), 919(6), 1023(3*)—1034(6*)—1047(4*) полоса, 1227(3**), 1240(3**), 1349(4*), 1363(4*), 1371(1*), 1417(1), 1447(2*), 1454(5*), 1465(4*), 2117(10**), 2127(10**), 2870(4*), 2881(8*), 2907(3**)—2924(10**)—2941(10**)—2959(10**)—2977(3**) полоса, 3278(3*), 3294(5*), 3309(3*), ~ 3200—3600 (3 полоса; на ней максимумы ~ 3410, 3570), 3639(0).

Ацетат пропаргилового спирта (II), $\nu\Delta$ *см*$^{-1}$: 236(5 ш, дв), 273(3*), 285(4*), 293(3*), 315(6**), 325(6**), 362(0), 390 (2*), 403(3*), 508(0), 519(2*), 533(3*), 557(0), 635(5), 646(0*), 658(1*), 673(2* дв), 706(0), 742(0), 832(7), 894(3*), 907(3*), 939(4**), 949(4**), 973(0), 988(0), 1002(0), 1019(0*), 1035(7* ш, дв), 1048(0*), 1086(0), 1103(0), 1221(3*), 1233(3*), 1249(0), 1273(2), 1360(5* дв), 1381(3* дв), 1409(0), 1433(6*), 1445(3* р), 1456(3*), 1731(5**), 1742(5**), 1754(1**), 2119(10*), 2130(10*), 2875(3**), 2888(3**), 2930(10*), 2940(10*), 2952(2*), 2990(3*), 3017(0), 3039(1), 3279(3*), 3294(3*), 3310(3*).

Гексин-1-ол-3 (III), $\Delta\nu$ см$^{-1}$; 202(1*), 215((3*), 226(3*), 241(6*), 252(4*), 265(1**), 278(3**), 291(1**), 345(1), 366(4 р), 408(2*), 421(2*), 433(2*), 565(2**), 575(3**), 582(2**), 625(3*), 645(3*), 665(3*), 743(2), 803(3 дв), 825(0), 846(2), 873(4), 889(0), 900(5*), 910(2*), 925(2*), 985(1**), 1003(3**), 1023(1**), 1040(3**), 1066(6), 1090(0), 1105(5*), 1117(3*), 1216(1), 1252(1), 1297(5*), 1312(1*), 1329(3*), 1435(3**), 1446(5**), 1455(3**), 1464(1**), 2102(8*), 2111(10* р), 2120(5*), 2712(0), 2736(1), 2859(2*), 2868 (7* р), 2881(3*), 2892(1*), 2906(10*), 2918(10*), 2932(9*), 2944(9*), 2955(3*), 2964(3*), 3285(3**), 3301(3**), 3315(3**), ~3200—3600(2, полоса; на ней максимумы: ~3402, 3562), 3619(1*).

Ацетатгексин-1-ола-3 (IV), $\Delta\nu$ *см*$^{-1}$: 171(1*), 180(2*), 190(3*), 204(2*), 240(2**), 254(**), 286(5), 312(2*), 327(2*), 394(2**), 412(1**), 433(2**), 443(1**), 506(0), 527(2*), 541(4*), 554(5*), 625(3**)—635(4**)—652(5**)—666(3**)—678(1**) полоса, 825(5 дв), 848(0), 918(7*), 931(6*), 941(1*), 959(0**), 973(2**), 988(1**), 1012(2*), 1025(3*), 1034(2*), 1062(4**), 1073(4**), 1109(5дв), 1142(3 дв), 1236(1), 1303(5* дв), 1320(4* дв), 1342 (4* дв), 1436(7**), 1449(8**), 1462(3**), 1736(4*), 1750(4*), 1763(2*), 2118(10**), 2128(10**), 2743(1), 2867(2*), 2878(7*), 2910(1*), 2920(5*), 2934(10*), 2948(5*), 2976(3*), 3236(1**), 3256(1**), 3271(3**), 3287(3**), 3305(3**), 3319(1**).

2-Метилпентин-4-ол-3 (V), $\Delta\nu$ *см*$^{-1}$: 152(8*) — 161(8*) — 171(5*) полоса, 218(5**) — 230(5**) — 242(2**) полоса, 274(0), 339(5), 373(2*), 382(2*), 403(1), 436(1), 449(1*), 469(1*), 492(1), 515(3р), 556(1), 576(2*), 589(3*), 616(3**)— 628(2**)— 643(1**)— 656(2**) полоса, 708(1), 767(0), 801(7), 826(5), 856(0), 895(4 дв), 961(5*), 972(1*), 987(4*), 1006(0), 1025(1), 1033(5*), 1048(4*), 1073(0), 1090(3*), 1102(3*), 1109(3* р), 1122(5*), 1137(5*), 1165(1**), 1182(3**), 1264(1*), 1280(3*), 1296(2*), 1318(1*), 1374(2 дв, ш), 1390(1), 1451(7*), 1464(6*), 2112(10**), 2123(10**), 2720(1), 2761(1),

---

* Обозначения при интенсивностях: ш — широкая линия, р — резкая линия, дв — двойная линия; звездочками обозначены линии, расположенные на фоне, общем с соседними линиями, обозначенными тем же числом звездочек.

Таблица 2

Физические свойства некоторых ацетиленовых спиртов и их ацетатов, ацетиленового гликоля и его диацетата и дихлорида

Номер	Соединение	Т. кип. °C (p *мм* рт. ст.)	n_D^{20}
I	$CH_2(OH)—C\equiv CH$	112—114 (760)	1,4320
II	$CH_2(O—CO—CH_3)—C\equiv CH$	122—124 (760)	1,4180
III	$H_3C—CH_2—CH_2—CH(OH)—C\equiv CH$	143—144 (760)	1,4358
IV	$H_3C—CH_2—CH_2—CH(O—CO—CH_3)—C\equiv CH$	162 (760)	1,4250
V	$H_3C—CH(CH_3)—CH(OH)—C\equiv CH$	132—133 (760)	1,4352
VI	$H_3C—CH(CH_3)—CH(O—CO—CH_3)—C\equiv CH$	155—156 (760)	1,4242
VII	$H_3C—C(CH_3)(OH)—C\equiv CH$	103 (760)	1,4213
VIII	$H_3C—C(CH_3)(O—CO—CH_3)—C\equiv CH$	131—132 (760)	1,4200
IX	$H_3C—CH_2—C(CH_3)(OH)—C\equiv CH$	121 (760)	1,4320
X	$H_3C—CH_2—C(CH_3)(O—CO—CH_3)—C\equiv CH$	48—50 (13)	1,4270

2873(10*), 2890(1*), 2909(9*), 2927(1*), 2942(3*), 2966(7*), 2982(5*), 3291(3**), 3309(4**), ~ 3200—3600 (2, полоса, на ней максимумы ~ 3394, 3563), 3620 (1).

Ацетат 2-метилпентин-4-ола-3 (VI), $\Delta\nu$ *см*$^{-1}$: 142—167(8 ш), 248(4*), 259(4*), 272(4*), 289(2*), 321(3**), 335(3**), 363(3), 388(3*), 402(3*), 428(0), 452(2*), 460(2*), 513(3**), 528(1**), 558(5), 597(3*), 608(3*), 619(3*), 636(3**), 649(3**) 665(3**), 705(1), 813(3*), 825(3*), 896(7р**), 906(5р**), 916(7р**), 937(0), 961(3), 982(3), 998(1), 1026(4), 1056(0), 1082(0), 1104(3), 1125(3), 1150(3 дв), 1185(3 ш), 1217(0), 1230(1), 1243(3), 1280(4*), 1300(4*), 1336(4**), 1351(4**), 1450(7*), 1466(7*), 1733(2**), 1744(4**), 1755(2**), 2115(10*), 2124(10*), 2702(0), 2726(1), 2744(0), 2875(6*), 2909(6*), 2941(10*), 2964(6*), 2980(6*), 2992(1*), 3236(1**), 3251(1**), 3266(1р**), 3281(1р**), 3294(3р**), 3309(3р**), 3328(2р**).

Диметилэтинилкарбинол (VII), $\Delta\nu$ *см*$^{-1}$: 179(10*), 187(10*), 197(5*), 210(3*), 363(4), 378(0), 392(0*), 406(4*), 416(5**), 427(5**), 560(6), 628(1*), 646(3*), 659(3*), 677(1), 709(10), 895(6), 932(5), 964(7), 1134 (3*), 1153(2*), 1168(5*), 1179(5*), 1214(2), 1445(8*), 1460(8*), 2093(5**), 2116(10**ш), 2716(3), 2868(4*), 2880(4*), 2902(2*), 2920(7*), 2942(10**), 2980(10**), 2992(10**), 3286(3*), 3298(4*), 3312(4*), ~3200—3600 (3, полоса, на ней максимумы ~ 3380, 3549), 3614(0).

Ацетат диметилэтинилкарбинола (VIII), $\Delta\nu$ *см*$^{-1}$: 166(2*), 188(8*ш, дв), 215(6*ш), 336(5), 368(4), 392(4), 423(4), 536(4*), 550(4*), 572(0), 618(3), 648(10), 729(3*), 740(4*), 750(3*), 833(1**), 846(6р**), 929(3*), 940(4*), 968(6), 1016(4ш), 1139(5), 1198(4), 1231(1**) — 1246(2**) — 1262(2**) полоса, 1299(1) — 1347(0) — 1369(1) — 1389(1) — 1409(1) — 1431(1) полоса, 1453(9ш), 1737(2*) 1746(5*), 1757(2*), 2111(10**), 2121(10**), 2152(1*), 2165(1*), 2719(3), 2762(0), 2864(2*), 2878(4*), 2894(3*), 2926(7*), 2939(10*), 2953(7*). 2987(6*), 2999(6*), 3015(2*), 3026(5*), 3236(1**), 3261(1**), 3271(2**), 3285(3**), 3295(3**), 3311(2**), 3323(1**), 3342(1**).

Метилэтилэтинилкарбинол (IX), $\Delta\nu$ *см*$^{-1}$: 160(7*), 169(7*), 186(10*р), 195(10р*), 205(5*р), 213(3*), 264(3**), 275(3**), 285(3**), 375(4*), 358(4*), 405(4**), 418(3**), 431(4**), 444(3**), 456(2**), 468(2**), 556(4дв), 591(4дв), 644(1*), 658(4*), 690(9ш), 712(4), 753(0), 788(3), 899(4дв), 922(5дв), 1000(7), 1055(4), 1104(3*) — 1118(4*) — 1132(3*) — 1152(4*) — 1169(4*) полоса, 1270(1**), 1279(3**), 1289(3**). 1442(5*), 1452(9*), 1465(3*), 2093(1**), 2105(10**), 2120(10**), 2736(3ш), 2847(1*). 2869(1*), 2886(7*дв), 2913(2*), 2931(3*), 2944(10*), 2951(2*). 2970(2*р), 2983(10*), 2992(5*), 3289(2**), 3305(5**), 3320(2**), ~ 3200—3600(3, полоса, на ней максимумы ~ 3378 и 3548), 3613(0).

Ацетат метилэтилэтинилкарбинола (X), $\Delta\nu$ *см*$^{-1}$: 171(2*), 179(2*), 191(1**), 200(3**), 212(1**), 274(2*), 296(1*), 338(5), 366(4), 395(2), 419(3*), 428(3*), 463(2дв), 516(2), 531(3*), 545(2*), 560(3*), 612(3**), 623(1**), 638(8**), 658(4**дв), 733(4ш), 783(2), 846(1*), 857(7*), 912(3дв), 945(4ш), 999(6*), 1013(4*), 1038(0), 1058(4), 1109(3**), 1129(5* дв), 1161(2**), 1176(1**), 1191(3**), 1210(2*), 1220(2*), 1239(2**), 1252(2**), 1288(2*), 1300(3*), 1440(9**), 1454(4**), 1466(2**), 1738(2*), 1747(4*), 1757(2*), 2109(10**), 2122(10**), 2718(1), 2739(2), 2870(1*), 2883(5*), 2913(2*), 2932(10*), 2944(10*), 2979(6*), 2991(6*), 3022(4*), 3238(1**), 3254(2**), 3270(3**), 3286(3**), 3302(3**), 3315(1**), 3327(1**).

ВЫВОДЫ

Образование ацетатов три- и дибромкетолов при взаимодействии с HOBr ацетатов вторичных и третичных ацетиленовых спиртов обусловлено особенно протонизированным (кислотным) атомом водорода метинной группы $\equiv$C—H в результате глубокой частотной модуляции колебаний последней низкочастотными межмолекулярными колебаниями по водородным связям.

Институт горючих ископаемых
Академии наук СССР и
Институт органической химии
им. Н. З. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
17.VII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Ахрем, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 693.
2. М. И. Батуев и А. Д. Матвеева, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1951**, 448.
3. М. И. Батуев, Ж. общ. химии **26**, 1888 (1956); Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1956**, 1329; Ж. общ. химии **28**, 2903 (1958); М. И. Батуев и А. Д. Матвеева, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1958**, 1393; М. И. Батуев, А. Д. Петров, В. А. Пономаренко и А. Д. Матвеева, там же **1956**, 1070, 1243.
4. M. J. Copley, C. E. Holley, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 1599 (1939); Ю. Ньюлэнд и Р. Фогт, Химия ацетилена, ИЛ, М., 1947.
5. М. И. Батуев, Ж. физ. химии **23**, 1399 (1949); **24**, 381 (1950); 21, 137 (1947); **25**, 884 (1951); Изв. АН СССР, серия физ. **11**, 336 (1947); **14**, 429 (1950).
6. С. Н. Андреев и Т. Г. Баличева, Докл. АН СССР **90**, 149 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 12

Я. Л. ГОЛЬДФАРБ и В. В. КИСЕЛЕВА

О ПРОДУКТАХ ГИДРИРОВАНИЯ 1-МЕТИЛ-5-[4′-МЕТИЛАМИНОБУТЕНИЛ-(1′)]ПИРИДОНА-2

В кратком сообщении [1] нами был описан Ру-N-метилметаникотон и некоторые его производные, полученные из Ру-N-метилникотона, описанного Каррером, как 1-метил-3-[1′-метилпирролидил-(2′)]пиридон-2 (I) [2]. Поэтому и соответствующему Ру-N-метилметаникотону нами было приписано строение замещенного пиридона-2 (II). Однако работы японских авторов [3] и наши новые данные [4] убедили нас в том, что Каррер имел в руках Ру-N-метил-α′-никотон (III), т. е. 1-метил-5-[1′-метилпирролидил-(2′)]пиридон-2, а следовательно и нашим продуктам следует приписать строение пиридонов (IV)

(I) (II)

$CH{=}CHCH_2CH_2NHCH_3$

(III) (IV)

$CH{=}CHCH_2CH_2N(R)CH_3$

$R{=}H$; COC_6H_5 и др.

Исследование 1-метил-5-[4′-аминобутенил-(1′)]пиридона-2 (IV, R=H) и его производных было нами предпринято с целью изыскания физиологически активных веществ, менее токсичных, чем никотин и метаникотин. В настоящей работе сообщается о некоторых продуктах гидрирования 1-метил-5-[4′-аминобутенил-(1′)]пиридона-2 и их производных. Изучение веществ подобного рода представляется тем более интересным, что среди гидрированных метаникотинов были найдены вещества с высокой физиологической активностью. Так, Филлипсом [5, 6] при восстановительном расщеплении йодалкилатов никотина (или самого никотина с последующим алкилированием) был получен ряд диалкильных производных 3-(4′-метиламинобутил)пиперидина (V) и их дичетвертичных аммониевых солей, обладающих сильным ганглиоблокирующим действием и вызывающих сильное и продолжительное понижение кровяного давления. При этом было установлено, что среди

$(CH_2)_4N(R)CH_3$

(V)

указанных алкильных производных наибольшей активностью при наименьшей токсичности обладают метильные производные, особенно 1-метил-3-(4′-диметиламинобутил)пиперидин. Соответствующие дивторичные амины также обладают гипотенсивным действием. Об активности дийодметилатов соединения (V; $R=CH_3$) позднее сообщалось и другими авторами [7].

Гидрированием 1-метил-5-[4′-бензоилметиламинобутенил-(1′)]пиридона-2 (IV, $R=COC_6H_5$) в спиртовом растворе водородом в присутствии окиси платины, приготовленной по Адамсу, нами был получен с хорошим выходом 1-метил-5-(4′-бензоилметиламинобутил)пиридон-2 (VI) и небольшое количество 1-метил-5-(4′-бензоилметиламинобутил)пиперидона-2 (VII).

При действии избытка никеля Ренея в спирте на 1-метил-5-(4′-бензоилметиламинобутил)пиридон-2 (VI), а также на 1-метил-5-[4′-бензоилметиламинобутенил-(1′)]пиридон-2 или его полухлоргидрат [1] гидрирование распространяется и на пиридиновое кольцо, и с хорошими выходами образуется 1-метил-5-(4′-бензоилметиламинобутил)пиперидон-2 (VII). Следует отметить, что в данных условиях не происходит восстановления CO группы кольца, что характерно для N-метил-α-пиридонов [8], но не для N-метил-γ-пиридонов, которые при действии никеля Ренея под давлением дают соответствующие γ-оксипипередины [9]. N-метил-α-пиридоны восстанавливаются до N-метил-α-оксипиперидинов в иных условиях [10].

Путем омыления соляной кислотой бензоильного производного (VI) нами был получен дихлоргидрат 1-метил-5-(4′-бензоилметиламинобутил)-пиридона-2, из которого при обработке щелочью было выделено свободное основание (VIII), представляющее собой бесцветную довольно подвижную жидкость с ясно выраженными основными свойствами, образующее монопикрат. Метилированием основания (VIII) формальдегидом в муравьиной кислоте получен 1-метил-5-(4′-диметиламинобутил)пиридон-2 (IX). При обработке основания (VIII) избытком

йодистого метила выделена четвертичная соль, по анализу отвечающая йодгидрату йодметилата 1-метил-5-(4′-диметиламинобутил) пиридона-2 (X).

При омылении соляной кислотой бензоильной группы в 1-метил-5-(4′-бензоилметиламинобутил)пиперидоне-2 (VII), как и следовало ожидать, судя по его лактамной природе, пиперидоновое кольцо раскрылось [11], и при последующей обработке спиртом был выделен дихлоргидрат этилового эфира диаминокислоты (XI), с т. пл. 152°. Основание, полученное обычным путем из этой соли, оказалось 1-метил-5-(4′-метиламинобутил) пиперидоном-2 (XII), дихлоргидрат которого плавился при 166—168°. Подобная способность к легкому замыканию пиридонового кольца диаминокислоты согласуется с литературными данными для δ-аминокислот [12].

При обработке основания (XII) бензойным ангидридом был получен вышеописанный 1-метил-5-(4′-бензоилметиламинобутил) пиперидон-2 (VII), а при действии избытка йодистого метила — соответствующая четвертичная соль (XIV). 1-Метил-5-(4′-метиламинобутил) пиперидон-2 (XII) получен нами также гидрированием никелем Ренея 1-метил-5-[4′метиламинобутенил-(1′)]пиридона-2 (IV, R=H), описанного в сообщении [1]; в отличие от (VIII) (XII) в сравнимых условиях дает не моно-, а дипикрат. При метилировании основания (XII) формальдегидом в муравьиной кислоте образуется 1-метил-5-(4′-диметиламинобутил) пиперидон-2 (XIII), дающий при действии избытка йодистого метила четвертичную соль (XIV).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидрирование 1-метил-5-[4′-бензоилметиламинобутенил-(I′)] пиридона-2 (IV). Раствор 7,5 г 1-метил-5-[4′-бензоилметиламинобутенил-(I′)] пиридона-2 (т. пл. 98°) в 40 *мл* спирта гидрировался при 18° и атмосферном давлении водородом при взбалтывании в утке в присутствии окиси платины, приготовленной по Адамсу. Был дан избыток ~13% водорода. Раствор слит декантацией, и осадок промыт несколько раз спиртом; соединенные растворы упарены в вакууме. Оставшееся светло-желтое масло несколько раз промыто сухим эфиром, после чего оно закристаллизовалось. Получено 7,0 *г* (92,5%) вещества с т. пл. 109—111°. После перекристаллизации из эфира, содержащего несколько капель спирта, т. пл. 112—113° (шестигранные вытянутые пластинки). Вещество легко растворимо в воде, спирте, хлороформе, бензоле, трудно — в горячем эфире, гептане, петролейном эфире. pH водного раствора по универсальному индикатору ~6. Найдено: C 71,88; 72,11; H 7,48; 7,29%. $C_{18}H_{22}O_2N_2$. Вычислено: C 72,48; H 7,38%. Анализ отвечает 1-метил-5-(4′-бензоилметиламинобутил) пиридону-2 (VI).

Из эфирного раствора после отгонки растворителя было выделено 0,45 *г* светло-желтого масла, которое впоследствии закристаллизовалось. После промывки петролейным эфиром получено 0,4 *г* вещества с т. пл. 50—52°, которое оказалось идентичным с 1-метил-5-(4′-бензоилметиламинобутил) тетрагидропиридоном-2 (VII), полученным при восстановлении 1-метил-5-(4′-бензоилметиламинобутил) пиридона-2 никелем Ренея; выход 5%.

Омыление 1-метил-5-(4′-бензоилметиламинобутил)пиридона-2 (VI). Раствор 4,8 *г* (VI) в 38,5 *мл* соляной кислоты (1 : 1) кипятился на сетке 10 час. Охлажденный раствор был проэкстрагирован эфиром. Из эфира выделено 1,8 *г* (92%) бензойной кислоты. Солянокислый раствор упарен досуха в вакууме; оставшееся вязкое масло вскоре закристаллизовалось в виде игл; выход 4,0 *г* (93%) неочищенного хлоргидрата. После перекристаллизации из абсолютного спирта (с углем) получено 1,35 *г* кристаллического вещества с т. пл. 171—172° (с разложением);

1,3 *г* — с т. пл. 169—171° и 1 *г* более грязного продукта. Выход перекристаллизованного вещества 2,65 *г* (62%). После повторной перекристаллизации т. пл. 171° (с разложением). Найдено: C 49,27; 49,55; H 7,37; 7,25; Cl 26,25; 26,95%. $C_{11}H_{20}ON_2Cl_2$. Вычислено: C 49,44; H 7,49; Cl 26,59%. Анализ отвечает дихлоргидрату 1-метил-5-(4′-метиламинобутил)пиридона-2.

2,5 *г* полученного дихлоргидрата были обработаны насыщенным раствором поташа, всплывшее масло проэкстрагировано изобутиловым спиртом. Оставшееся после отгонки растворителя мутное масло было обработано горячим эфиром. После отделения примесей и отгонки эфира осталось 1,55 *г* (86%) светло-желтого масла, которое было перегнано в вакууме. Получено 1,35 *г* бесцветного довольно подвижного масла с т. кип. 173° (2 *мм*); выход чистого продукта 75%. Найдено: C 68,00; 67,92; H 9,40; 9,27 N 14,73; 14,87%. $C_{11}H_{18}ON_2$. Вычислено: C 68,04; H 9,28; N 14,43%. Определение эквивалента титрованием навески основания 0,1 *N* H_2SO_4 по бромтимолсинему дало 199 и 207; вычислен мол. в. 194.

Из 0,3 *г* основания в спиртовом растворе HCl получено 0,35 *г* вещества с т. пл. 171—172°, идентичного с исходным дихлоргидратом 1-метил-5-(4′-метиламинобутил)пиридона-2. Пикрат из спиртового раствора основания: т. пл. 164—165° (иглы из спирта). Найдено: N 16,49; 16,58%. $C_{17}H_{21}O_8N_5$. Вычислено для монопикрата: N 16,55%.

После нагревания основания (VIII) с избытком йодистого метила соответствующая четвертичная соль была выделена в виде дипикрата состава $C_{25}H_{28}N_8O_{15}$; т. пл. 130—131°. Найдено: N 16,47; 16,43%. $C_{25}H_{28}N_8O_{15}$. Вычислено: N 16,47%. Мол. вес, найденный спектрофотометрически 676; мол. вес, вычисленный для дипикрата 680.

При действии на дипикрат йодистоводородной кислоты была выделена четвертичная соль (X) с т. пл. 200—202°, по анализу отвечающая йодгидрату йодметилата 1-метил-5-(4′-диметиламинобутил)пиридона 2. Найдено: J 52,90; 52,56%. $C_{13}H_{23}N_2OJ \cdot HJ$. Вычислено: J 53,20%.

Восстановление 1-метил-5-(4′-бензоилметиламинобутил)пиридона-2 (VI) никелем Ренея. В трехгорлую колбу с мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой внесено под спиртом ~25 *г* никеля Ренея в виде пасты, и при размешивании в спирте и нагревании на водяной бане постепенно в течение 1 часа прилит раствор 5 *г* 1-метил-5-(4′-бензоилметиламинобутил)пиридона-2 (VI) в спирте. Смесь нагревалась на водяной бане еще 4 часа. После охлаждения катализатор быстро отфильтрован и промыт спиртом. Спиртовые растворы упарены в вакууме, оставшееся мутное масло несколько раз обработано горячим абсолютным эфиром, неорганические соли отделены и полученное после отгонки растворителя светло-желтое прозрачное масло (4,3 *г*) при длительном стоянии закристаллизовалось; т. пл. 53—56°, а после очистки растворением в эфире и осаждением петролейным эфиром при сильном охлаждении 64—65°. Вещество хорошо растворимо в воде, спирте, хлороформе, пиридине, труднее — в бензоле и эфире, не растворимо в петролейном эфире и гептане. Водный раствор имеет почти нейтральную реакцию на лакмус, pH с универсальным индикатором 6—6,5. Найдено: C 71,43; 71,38; H 8,81; 8,69; N 9,27; 9,02%. $C_{18}H_{26}N_2O_2$. Вычислено: C 71,52; H 8,61; N 9,27%. Анализ отвечает 1-метил-5-(4′-бензоилметиламинобутил)пиперидону-2 (VII). Вещество не содержит активного водорода.

То же вещество с выходами 94—96% было получено при восстановлении никелем Ренея в спирте 1-метил-5-[4′-бензоилметиламинобутенил-(1′)] пиридона-2 (IV, $R{=}COC_6H_5$), а также его полухлоргидрата [1] в метаноле.

Омыление 1-метил-5-(4′-бензоилметиламинобутил)пиперидона-2 (VII). Раствор 10 *г* 1-метил-5-(4′-бензоилметиламинобутил)пиперидо-

на-2 (VII) в 85 *мл* соляной кислоты (1 : 1) кипятился с обратным холодильником 5 час. После охлаждения из раствора было извлечено эфиром 3,75 *г* (94%) бензойной кислоты. Солянокислый раствор упарен в вакууме, из оставшегося масла удалена влага, масло растворено в абсолютном спирте, и к раствору при охлаждении добавлен абсолютный эфир. Получено 3,85 *г* кристаллического вещества с т. пл. 151—153°, 3,75 *г* вещества с более низкой т. пл. 136—140° и 0,5 *г* с т. пл. 126—133°. Выход неочищенного продукта 8,1 *г* (90%). После очистки перекристаллизацией из смеси спирта с эфиром было выделено вещество с постоянной т. пл. 152,5—154,5°, оказавшееся по анализу дихлоргидратом этилового эфира γ-(метиламинометил), η-метиламинокапроновой кислоты. Выход чистого продукта 5,6 *г* (62%). Найдено: С 48,81; 48,87; Н 9,29; 9,57; N 8,85; 8,98; Cl 22,31; 22,67%. $C_{13}H_{30}N_2O_2Cl_2$. Вычислено: С 49,21; Н 9,46; N 8,86; Cl 22,40%.

Водный раствор 3 *г* дихлоргидрата с т. пл. 151—153° при охлаждении подщелочен 40% KOH и высушен поташом. Всплывшее светлое масло извлечено изобутиловым спиртом, высушенный раствор упарен в вакууме, оставшееся мутное масло извлечено горячим абсолютным эфиром. Очищенное таким путем светлое масло (1,75 *г*) после сушки до постоянного веса отвечает по анализу 1-метил-5-(4′-метиламинобутил)пиперидону-2 (XII). Найдено: С 66,37; 66,11; Н 11,11; 11,12; N 14,17; 14,25%. $C_{11}H_{22}ON_2$. Вычислено: С 66,67; Н 11,11; N 14,14%. Вещество не содержит активного водорода. Из спиртового раствора основания при добавлении спиртового раствора HCl и осаждении эфиром получен хлоргидрат, который после очистки плавился при 166—168° и по анализу отвечал дихлоргидрату 1-метил-5-(4′-метиламинобутил)пиперидона-2. Найдено: С 48,62; 48,84; Н 8,89; 9,06; N 10,14; 10,03; титрованием Cl 26,31; 26,66%. $C_{11}H_{22}ON_2 \cdot 2HCl$. Вычислено: С 48,71; Н 8,86; N 10,33; Cl 26,20.

Из 2 *г* основания (XII) действием йодистого метила в метаноле получен йодметилат, после перекристаллизации из спирта плавящийся при 192—193°, по анализу отвечающей формуле $C_{12}H_{24}ON_2 \cdot 1^1/_2\ CH_3J$. Найдено: С 37,81; 37,87; Н 6,89; 6,78; J 43,23; 43,98%; определение J микронитрованием: 44,28; 43,92%. $C_{13,5}H_{28,5}N_2J_{1,5}O$. Вычислено: С 38,12; Н 6,71; J 44,82%.

При бензоилировании 0,9 *г* основания (XII) бензойным ангидридом в бензольном растворе удалось выделить 1-метил-5-(4′-N-бензоилметиламинобутил)пиперидон-2 (VII) с т. пл. 52—53° не дающий понижения температуры плавления в смеси с образцом, полученным ранее (стр. 2211).

Восстановление 1-метил-5[4′-метиламинобутенил (1′)]пиридона-2 (IV, R=H) избытком никеля Ренея в метаноле. Опыт проводился так же, как описано при восстановлении вещества (VI) (стр. 2211). Из 11,8 *г* основания (IV, R=H) с т. кип. 179—182° (2 *мм*) получено 11,15 *г* (90%) светло-желтого прозрачного масла, из 10 *г* которого после двухкратной перегонки в вакууме при 3 *мм* получено бесцветное масло: фр. I, 1,85 *г*, т. кип. 160—162°; фр. II, 5,55 *г*, т. кип. 162—164°, фр. III, 1,05 *г*, т. кип. 167—175°.

Анализ фракции II: найдено: С 66,78; 67,04; Н 10,86; 11,08; N 14,34; 14,30%. $C_{11}H_{22}ON_2$. Вычислено: С 66,67; Н 11,11; N 14,14%. Анализ отвечает основанию (XII). В другом опыте т. кип. 145—147° (1,5 *мм*).

Пикрат, полученный в спиртовом растворе, плавится при 162—164°, после перекристаллизации из спирта т. пл. 166—167°, по анализу соответствует дипикрату 1-метил-5-(4′-метиламинобутил)пиперидона-2. Найдено: N 17,05; 17,05%. $C_{23}H_{28}O_{15}N_8$. Вычислено: N 17,07%.

Метилирование 1-метил-5-(4′-метиламинобутил)пиперидона-2 (XII) формальдегидом в муравьиной кислоте. 4 *г* (0,02 *М*) основания (XII) смешаны при охлаждении с 8,2 *мл* 85%-ной муравьиной кислоты. Пос-

ле прибавления 6 *мл* 35%-ного формалина смесь нагревалась 4 часа на кипящей водяной бане, затем было добавлено еще 8,2 *мл* 85%-ной муравьиной кислоты и 5,0 *мл* 35%-ного формалина, и нагревание продолжалось еще 6 час. После охлаждения смесь была подкислена 6 *мл* концентрированной соляной кислоты, раствор упарен досуха в вакууме и влага удалена отгонкой с бензолом. Оставшееся бесцветное масло (5,6 *г*) при стоянии в вакуум-эксикаторе частично закристаллизовалось. 0,5 *г* вещества, плавящегося в интервале 112—116° (плав становится прозрачным только ~130°), очищались высаживанием эфиром из охлажденного спиртового раствора. Температура плавления полученных кристаллов 125—127°. Найдено: С 50,91; 50,99; Н 9,25; 9,10; Cl 23,77; 23,03%. $C_{12}H_{26}ON_2Cl_2$. Вычислено: С 50,53; Н 9,12; Cl 24,91%. Из 0,5 *г* неочищенного хлоргидрата получен пикрат (в спирте) с т. пл. 107—109°, по анализу отвечающий дипикрату 1-метил-5-(4′-диметиламинобутил)пиперидона-2. Найдено 16,86; 16,50%. $C_{24}H_{30}O_{15}N_8$. Вычислено: N 16,75%. Для монопикрата N 15,65%.

4,5 *г* неочищенного хлоргидрата растворены в воде, при охлаждении добавлена щелочь до ясно-щелочной реакции на фенолфталеин; раствор насыщен поташом и извлечен эфиром. Эфирный раствор высушен, и эфир отогнан в вакууме. Получено 2,95 *г* светло-желтого прозрачного масла. 0,6 *г* масла перегнаны в вакууме при 2 *мм*: фр. I, 0,1 *г*, т. кип. 134°; фр. II, 0,1 *г*, т. кип. 134,5—135°; фр. III, 0,3 *г*, т. кип. 135,5—138°. Сделан анализ фракции II (бесцветное масло). Найдено: С 67,87; 67,77; Н 11,51; 11,26; N 13,46; 13,08%. $C_{12}H_{24}ON_2$. Вычислено: С 67,79; Н 11,32; N 13,21%. Анализ отвечает 1-метил-5-(4′-диметиламинобутил)пиперидону-2 (XIII).

Пикрат, полученный из фракции III (т. пл. 107—109°), не дал понижения температуры плавления смешанной пробы с пикратом, полученным ранее из неочищенного хлоргидрата (т. пл. 107—109°).

Метилирование 1-метил-5-(4′-диметиламинобутил)пиперидона-2 (XIII) йодистым метилом. 1,5 *г* неперегнанного основания, полученного в предыдущем опыте, растворены в абсолютном метаноле, к раствору добавлено 1,5 *мл* йодистого метила и смесь кипятилась 2 часа с обратным холодильником на водяной бане, после чего было добавлено еще 1,3 *мл* йодистого метила, и нагревание продолжалось еще 2 часа. Затем снова добавлено 2,2 *мл* йодистого метила и кипячение продолжалось еще 16 час. Всего введено 5 *мл* йодистого метила нагревание продолжалось 20 час. Метиловый спирт и избыток йодистого метила отогнаны в вакууме; оставшееся масло при стоянии затвердело. После перекристаллизации из спирта получено 1,2 *г* кристаллов с т. пл. 187—190° и 0,15 *г* с т. пл. 180—184°. После повторной перекристаллизации т. пл. 191—193°. Найдено: J микротитрованием 44,07, 44,26%. $C_{13}H_{24}ON_2J \cdot {}^1/_2CH_3J$. Вычислено: J 44,82%. Вещество не дает понижения температуры плавления смешанной пробы с йодметилатом (XIV) (т. пл. 192—193°), полученным ранее действием йодистого метила на 1-метил-5-(4′-метиламинобутил)пиперидон-2.

Метилирование 1-метил-5-(4′-метиламинобутил)пиридона-2 (VIII) формальдегидом в муравьиной кислоте. Опыт проводился, как описано выше для основания (XII). Из 1,8 *г* основания (VIII) получено 2,5 *г* (95%) бесцветного вещества, из которого после перекристаллизации из абсолютного спирта получено 1,6 *г* кристаллов с т. пл. 185—187° (в запаянном капилляре); 0,35 *г* с т. пл. 182—184° и 0,25 *г* — с т. пл. 178—180°. После вторичной перекристаллизации вещества с т. пл. 185—187° получены иглы, плавящиеся при 186—188° (в запаянном капилляре), анализ соответствует дихлоргидрату 1-метил-5-(4′-диметиламинобутил)пиридона-2. Найдено: С 51,24; 51,13; Н 7,95; 7,92; Cl 24,72; 25,38%. $C_{12}H_{20}ON_2 \cdot 2HCl$. Вычислено: С 51,24; Н 7,79; Cl 25,27%.

Из 2 *г* хлоргидрата обычным путем было выделено основание в виде бесцветного масла (1,0 *г*), которое было перегнано в вакууме при 2 *мм*: фр. I, 0,25 *г*, т. кип. 167—169°; фр. II, 0,35 *г*, т. кип. 170—170,5°; фр. III, 0,25 *г*, т. кип. 171°. Анализ фракции II (бесцветная жидкость, на другой день темнеет). Найдено: С 69,31; 69,17; Н 9,55; 9,60; N 13,43; 13,73%. $C_{12}H_{20}ON_2$. Вычислено: С 68,23; Н 9,62; N 13,46%. Анализ соответствует основанию (IX).

Из водного раствора вещества выделен пикрат, плавящийся при 123—124°; после перекристаллизации из воды т. пл. 124,5—125,5°. Найдено: С 43,26; 43,31; Н 3,89; 3,89; N 16,36; 16,56%. $C_{24}H_{26}O_{15}N_8$. Вычислено: С 43,24; Н 3,90; N 16,82%. Анализ отвечает дипикрату 1-метил-5-(4′-диметиламинобутил)пиридона-2.

ВЫВОДЫ

1. Гидрированием 1-метил-5-[4-бензоилметиламинобутенил-(1′)]пиридона-2 (IV, $R = COC_6H_5$) получены 1-метил-5-(4′-бензоилметиламинобутил) пиридон-2 (VI) и 1-метил-5-(4′-бензоилметиламинобутил)пиперидон-2 (VI).

2. При кипячении с соляной кислотой 1-метил-5-(4′-бензоилметиламинобутил)пиперидона-2 (VII) наряду с отщеплением бензоильной группы происходит размыкание пиперидонового кольца с образованием γ-(метиламинометил), η-метиламинокапроновой кислоты, которая при действии щелочи снова замыкается, давая 1-метил-5-(4′-метиламинобутил)пиперидон-2 (XII).

3. Метилированием 1-метил-5-(4′-метиламинобутил)пиридона-2 (VIII) и 1-метил-5-(4′-метиламинобутил)пиперидона-2 (XII) получены соответственно 1-метил-5-(4′-диметиламинобутил)пиридон-2 (IX) и 1-метил-5-(4′-диметиламинобутил)пиперидон-2 (XIII), а также их четвертичные соли.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
21.VII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Л. Гольдфарб и В. В. Киселева, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1958**, 903.
2. P. Karrer, T. Takahashi, Helv. chim. acta **9**, 458 (1926); P. Karrer, R. Widmer, Helv. chim. acta **8**, 364 (1925).
3. Sh. Sugasawa, T. Tatsuno, J. Pharm. Soc. Japan **72**, 248 (1952); Sh. Sugasawa, M. Kirisawa, Pharm. Bull. Japan **3**, 187 (1955); T. Tatsuno, Nippon Daigaku Yakugaku Kenkyu Hôkoku **1**, 70 (1957); Chem. Abstr. **52**, 9111e (1958); B. S. Thyagarajan, Chem. Revs. **58**, 439, (1958).
4. Я. Л. Гольдфарб и В. В. Киселева, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 565.
5. S. Norton, A. P. Phillips, Nature **172**, 867 (1953).
6. A. P. Phillips, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 2211 (1954); J. Organ. Chem. **21**, 1031 (1956).
7. Д. А. Харкевич, Фармакол. и токсикология **21**, 28 (1958).
8. J. A. Gautier, Compt. rend. **205**, 614 (1937); J. A. Gautier, J. Renault, там же **225**, 880 (1947); Recueil trav. chim. **69**, 421 (1950); Bull. Soc. chim. France **21**, 1463 (1954); **22**, 2 (1955).
9. Teruji Ishii, J. Pharm. Soc. Japan **71**, 1097 (1951); Chem. Abstrs. **46**, 5042h (1952); J. Levy, G. A. Bernotsky, пат. США 2685583, 1954; РЖХим. 23539 (1956); пат. США 2797190, 1956; Chem. Abstrs. **51**, 9710h (1957); пат. США 2776293, 1957; Chem. Abstrs. **51**, 9711b (1957).
10. F. Galinovsky, A. Wagner, R. Weiser, Monatsh., **82**, 551, (1951).
11. C. Rath. Liebigs. Ann. Chem. **489**, 108 (1931); L. Ruzicka, Helv. chim. acta **4**, 474 (1921); Ö. Kovács, I. Vincze, Acta phys. et chem. Szeged **3**, 122 (1957); РЖХим. 70974 (1958).
12. B. C. Barrass, D. T. Elmore, J. Chem. Soc. **1957**, 4830; А. Н. Кост, Т. А. Щеголева и Л. Г. Юдин, Ж. общ. химии **25**, 2464 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 12

К. Т. ПОРОШИН, Ю. И. ХУРГИН, М. Г. ДМИТРИЕВА и Т. Д. КОЗАРЕНКО

КИНЕТИКА И ХИМИЗМ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ЭФИРОВ α-АМИНОКИСЛОТ И ПЕПТИДОВ

СООБЩЕНИЕ 12. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА ГЛИЦИЛГЛИЦИНА

При поликонденсации эфиров дипептидов наряду с линейными пептидами образуется значительное количество дикетопиперазина [1—3]. Легкость превращения в дикетопиперазин связана со сравнительно большой свободой вращения вокруг α-углеродных атомов в дипептидах и их производных. Промежуточной стадией конденсации с образованием дикетопиперазина является, вероятно, изомерное превращение вытянутой, зигзагообразной формы дипептида в свернутую, которая стабилизуется внутримолекулярной водородной связью $-NH...O=C<$. Выход тетрапептида и дикетопиперазина при поликонденсации эфиров дипептидов может служить мерой относительных концентраций его вытянутой и свернутой форм. Возможность равновесного превращения стереоизомерных форм дипептида была доказана Мидзусимой и сотрудниками [4] спектроскопически на родственных эфирам дипептидов (I) соединениях — амидах N-ацетиламинокислот (II)

$$NH_2-CH_2-CO-NH-CH_2-COOR \quad (I)$$

$$CH_3-CO-NH-CH_2-CONHR \quad (II)$$

В последнее время значительное количество работ было посвящено поликонденсации эфиров три- и более длинных пептидов с целью получения высокомолекулярных пептидов с правильным чередованием аминокислот [2, 5—7]. Для получения высокомолекулярных пептидов оказалось необходимым применять столь жесткие условия, что наряду с поликонденсацией идут некоторые побочные, главным образом деструктивные процессы [8, 9]. Деструкция эфиров длинных пептидов до дипептидов приводит к образованию в продуктах поликонденсации значительного количества дикетопиперазина [6, 9]. Однако изучению непосредственного превращения эфиров дипептидов в дикетопиперазин до сих пор не уделялось должного внимания, хотя это представляет значительный интерес при исследовании систем, содержащих эфиры дипептидов: поликонденсация эфиров α-аминокислот [10]; полимеризация ангидридов N-карбокси-α-аминокислот в присутствии спиртов, алкоголятов, эфиров α-аминокислот [11, 12]; синтез пептидов и т. д.

В настоящей работе была изучена кинетика изменения состава продуктов поликонденсации этилового эфира глицилглицина в диоксане при температурах 30, 40, 60 и 80°. Начальная концентрация продуктов во всех опытах составляла 0,625 *М*. Как показало хроматографическое исследование во время поликонденсации, превращение эфира дипептида идет по двум направлениям: в результате конденсации двух молекул дипептида образуется эфир тетрапептида и благодаря внутримолекулярной конденсации — дикетопиперазин; одновременно в обоих случаях выделяется этиловый спирт. Образование более высокомоле-

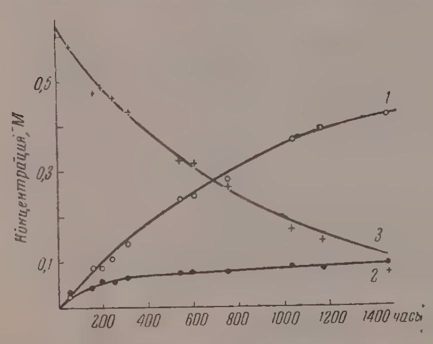
кулярных продуктов (гекса- и более длинных пептидов) требует срав-

$$H(NH-CH_2-CO)_2OR \xrightarrow{H(NH-CH_2-CO)_2OR} H(NH-CH_2-CO)_4OR + ROH$$

$$\searrow \quad \text{(цикл: NH, OC, } CH_2\text{, } H_2C\text{, CO, NH)} + ROH \qquad \text{(III)}$$

нительно жестких условий реакции. При температуре 80° эфир гексапептида появляется через 150 час. после начала реакции, а при 60° появляются только следы эфира гексапептида через 400 час.

Методом бумажной хроматографии не удалось обнаружить в продуктах поликонденсации свободных пептидов и их N-этильных производных. Следовательно, в условиях, принятых в настоящей работе для проведения реакции, не происходит миграции алкильной группы, которая была обнаружена Слюйтерманом [8] при поликонденсации эфиров пептидов в более жестких условиях. Количественный состав продуктов реакции устанавливался, исходя из данных по определению этоксильных групп и эфира тетрапептида по методу дифференцированного титрования [13]. Данные по изменению состава продуктов поликонденсации этилового эфира глицилглицина в растворе при 40° приведены на фиг. 1. Ранее нами было показано [3], что при поликонденсации этилового эфира глицилглицина в твердом состоянии имеется индукционный период, причем добавки двуокиси углерода и других кислых инициаторов поликонденсации эфиров α-аминокислот не оказывают влияния на длительность индукционного периода и на скорость поликонденсации в более поздний период реакции. Как видно из данных, приведенных на фиг. 1, поликонденсация этилового эфира глицилглицина в растворе индукционного периода не имеет, вследствие чего удалось сравнительно просто измерить константы скорости реакций превращения этилового эфира глицилглицина.



Фиг. 1. Расход этилового эфира глицилглицина на образование дикетопиперазина *1* и эфира тетрапептида *2*. Содержание свободного эфира дипептида при поликонденсации этилового эфира глицилглицина (P_{20}-0,625; $t=40$) *3*

Если обозначить молярные концентрации дикетопиперазина и эфиров дипептида и тетрапептида через $Д$, P_2 и P_4, то, исходя из схемы реакции (III), дифференциальные уравнения изменения содержания этих веществ в продукте поликонденсации могут быть записаны в следующей форме:

$$\frac{dP_4}{dt} = k_4 P_2^2 \qquad (1)$$

$$\frac{dД}{dt} = k_Д P_2 \qquad (2)$$

$$\frac{dP_2}{dt} = k_Д P_2 + k_4 P_2^2, \qquad (3)$$

где $k_Д$ и k^4 — константы скорости превращения этилового эфира глицилглицина в дикетопиперазин и в тетрапептид. При помощи уравнений (1) и (2) эти величины были рассчитаны графически и для опытов при 40° (фиг. 1) оказались равными: $k_4 = 1{,}29 \cdot 10^{-7}$ сек$^{-1}$. M^{-1} л и $k_Д = 3{,}08 \cdot 10^{-7}$ сек$^{-1}$. На фиг. 1 кривая расхода эфира дипептида рассчитана путем подстановки полученных выше констант скорости в решение уравнения (3)

$$P_2 = \frac{P_{20}}{(\varkappa - 1)\, e^{k_Д} - \varkappa}$$

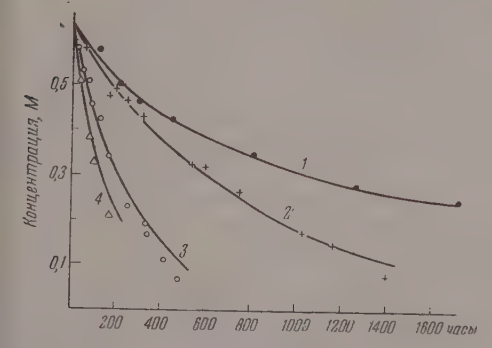
где безразмерная величина $\varkappa = \dfrac{k_4 P_{20}}{k_Д} = 0{,}263$, а $P_{20} = 0{,}625$ — начальная концентрация эфира дипептида.

Таблица

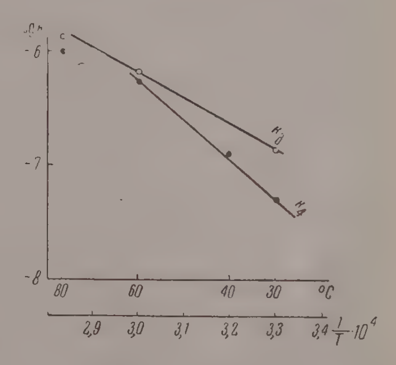
Константы скорости превращения этилового эфира глицилглицина в этиловый эфир триглицилглицина ($к_4$) и дикетопиперазин ($к_Д$)

Температура °С	$к_4 \cdot 10^7$ сек$^{-1}$ M^{-1} л	$к_Д \cdot 10^7$ сек$^{-1}$
30	0,530	1,40
40	1,29	3,08
60	5,55	6,70
80	16,2	14,0

Аналогичным образом были рассчитаны константы скорости и кривые расхода эфира дипептида для серий опытов, проведенных при 30, 60 и 80° (таблица и фиг. 2).



Фиг. 2. Изменение содержания этилового эфира глицилглицина при его поликонденсации: *1* — 30°; *2* — 40°; *3* — 60°; *4* — 80°



Фиг. 3. Зависимость констант скорости образования дикетопиперазина ($к_Д$) и эфира тетрапептида ($к_4$) от температуры

Из данных таблицы, по уравнению Аррениуса были рассчитаны энергии активации превращения этилового эфира глицилглицина в дикетопиперазин и в эфир тетрапептида (фиг. 3), которые оказались соответственно равными:

$$\Delta E^*_Д = 9{,}8 \text{ ккал} \cdot M^{-1}$$

$$\Delta E^*_4 = 14{,}0 \text{ ккал} \cdot M^{-1}$$

Эти величины энергий активации являются правильными только в интервале температур 30—60°, так как уже при 80° имеют место некоторые побочные процессы, не описываемые системой уравнений (1)—(3).

Поликонденсация эфиров пептидов по существу является реакцией аминолиза эфиров. Действительно, как по величинам констант скорости, так и по значениям энергий активации, полученных нами, поликонденсация этилового эфира глицилглицина близка к реакции аминолиза сложных эфиров в сравнимых условиях [14]. Аминолиз сложных эфиров заметно ускоряется под действием добавки

гидроксилсодержащих соединений [15]. Однако это каталитическое ускорение не так велико, чтобы выделение спирта при поликонденсации этилового эфира глицилглицина в растворе могло оказать заметное влияние на ход реакции. Тем не менее можно было ожидать, что образование спирта приводит к некоторому ускорению реакции на более поздних ее этапах. Действительно, как видно из фиг. 2, хорошее совпадение экспериментальных данных и рассчитанных кривых расхода эфира дипептида наблюдается в начале реакции. После того, как около половины взятого в опыт дипептида испытает превращение, он начинает расходоваться несколько быстрее, чем это должно быть по теоретической кривой. При поликонденсации эфира дипептида в твердом состоянии выделение спирта может оказывать более заметное ускоряющее действие, так как наряду с гомогенизацией реакционной массы [3] образуется насыщенный раствор эфира дипептида в спирте. Следует ожидать, что в спиртовых растворах поликонденсация эфира дипептида должна протекать с большей скоростью, чем в таком нейтральном растворителе, как диоксан, и это будет исследовано нами в дальнейшем.

Рис, Тонг, Янг [7], изучавшие поликонденсацию эфира трипептида (метилового эфира диглицилглицина) в метаноле, получили отличные от наших данные. Поликонденсация эфира трипептида протекает примерно в 20 раз быстрее, чем поликонденсация эфира дипептида в диоксане. Энергия активации поликонденсации метилового эфира диглицилглицина равна 5,5 *ккал* M^{-1}. Такое низкое значение энергии активации авторы объясняют тем, что конденсация проходит через стадию промежуточного комплекса, состоящего из двух молекул эфира трипептида, связанных двумя водородными связями. В этом случае следовало ожидать, что экспериментально измеряемая константа скорости поликонденсации должна падать при разбавлении, чего на самом деле авторами не наблюдалось. Такое резкое снижение энергии активации связано, вероятно, с особенностями аминолиза сложных эфиров в спиртовых растворах, так как по данным Дейя, Гордона и других [14, 16] энергия активации аминолиза метилацетата в диоксане снижается с 12,7 *ккал* $\cdot M^{-1}$ до 7,1 *ккал* $\cdot M^{-1}$ при добавлении значительных количеств (10 *М*) спирта. Образование внутримолекулярной водородной связи в свернутой конфигурации эфира дипептида может привести к снижению энергии активации образования пептидной связи. На самом деле, как показано в настоящей работе, энергия активации образования дикетопиперазина, примерно на 4 *ккал* $\cdot M^{-1}$ меньше энергии активации образования тетрапептида. Эта разность в величинах энергии активации примерно равна теплоте образования водородной связи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Этиловый эфир глицилглицина был получен из его хлоргидрата по методу Фишера и дважды перекристаллизован из смеси хлороформ — петролейный эфир; т. пл. 86°. Найдено: С 44,88; Н 7,2; N 17,69%. $C_6H_{12}O_3N_2$. Вычислено: С 45,00; Н 7,5; N 17,50%. По литературным данным [2]: т. пл. 86°. Диоксан был очищен и высушен по методу Физера.

Реакция конденсации проводилась в ампулах, в которых помещались определенные навески этилового эфира глицилглицина и отмеренное количество диоксана. Ампулы охлаждались, запаивались и помещались в термостат, температура в котором поддерживалась с точностью до ±0,05—0,1°. Были проведены четыре серии опытов при температурах 30, 40, 60 и 80°. Начальная молярная концентрация этилового эфира глицилглицина 0,625. При такой концентрации исходное вещество полностью растворялось в диоксане во всех опытах. Во время

реакции из раствора выпадал осадок. Через определенные промежутки времени ампулы вскрывались и из реакционной массы отгонкой в вакууме при комнатной температуре удалялись диоксан и спирт. Для окончательного удаления диоксана * к смеси прибавлялось несколько миллилитров циклогексана, дающего с диоксаном азеотропную смесь, и снова производилась отгонка в вакууме. Эта операция повторялась несколько раз. Остаток тщательно растирался и высушивался в вакууме при остаточном давлении 1—2 *мм*. Контрольные опыты, проведенные с растворами искусственных смесей эфиров пептидов и дикетопиперазина в диоксане и этаноле, показали, что такой метод обработки реакционной смеси обеспечивает полное удаление диоксана и спирта.

Анализу подвергался продукт реакции, полученный после удаления растворителя («сухой остаток»). Качественный состав изучался методом бумажной хроматографии. Хроматограммы ставились на хроматографической бумаге «М» Ленинградской фабрики № 2 в системе бутанол — уксусная кислота — вода (4 : 1 : 5). Хроматограммы обрабатывались по методу Рейнделя и Хоппе [17]. В продуктах реакции были обнаружены этиловый эфир диглицина, дикетопиперазин, этиловый эфир тетраглицина, этиловый эфир гексаглицина (R_F =0,41; 0,30; 0,26; 0,19), соответственно идентифицированные по величинам R_F [18]. Содержание этилового эфира тетраглицина определялось по методу дифференцированного титрования [13]. Этот метод позволяет определять тетрапептиды только в отсутствие более высокомолекулярных пептидов. Так как поликонденсация при 80° сопровождается образованием эфира гексапептида, то тетраглицин определялся только в начальный период этой реакции, где хроматографически было показано полное отсутствие эфира гексапептида. Содержание этоксильных групп в сухом остатке определялось по методу Фибека и Брехера. Количество дикетопиперазина вычислялось по формуле $c_Д = 100\left(1 - \frac{a + 0,117c_4}{28,1}\right)$ где a — содержание этоксильных групп в процентах; c_4 — содержание этилового эфира тетраглицина в процентах; $c_Д$ — содержание дикетоглицина вычислялось по разности. Учитывая выделившийся при реакпиперазина в процентах. Содержание непрореагировавшего эфира диции этиловый спирт, найдены зависимости молярных концентраций всех компонентов реакционной смеси от времени при 30, 40, 60 и 80° (фиг. 1 и 2), которые и были использованы для расчета констант скорости.

ВЫВОДЫ

1. Изучена кинетика изменения состава продуктов поликонденсации этилового эфира глицилглицина в диоксане.

2. Измерены константы скорости и рассчитаны энергии активации превращения этилового эфира глицилглицина в этиловый эфир тетраглицина и в дикетопиперазин.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
16.VII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Fischer, E. Fourneau, Ber. **34**, 2870 (1901).
2. H. N. Rydon, P. W. G. Smith, J. Chem. Soc. **1955**, 2542; **1956**, 3642.
3. Т. Д. Козаренко, К. Т. Порошин и М. Г. Кузьмина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 1663.
4. S. Mizushima, J. Schmanochi, M. Tsuboi, T. Arakawa, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 5357 (1957).

* Диоксан и спирт мешают определению этоксильных групп.

5. E. Pacsu, E. J. Wilson, J. Organ. Chem. **7**, 117 (1942); H. Brockmann, H. Musso, Ber. **87**, 581 (1954).
6. G. Schramm, H. Restle, Makromol. Chem. **13**, 103 (1954); J. von Brunn-Leube, G. Schramm, Chem. Ber. **89**, 2045, (1956).
7. P. S. Rees, D. P. Jong, G. T. Joung, J. Chem. Soc. **1954**, 662.
8. L. A. Slytermann, H. I. Wenendaal, Recueil trav. Chim. **71**, 137 (1952).
9. G. Schramm, J. Leube, Makromol. Chem. **13**, 117 (1954).
10. В. В. Коршак, К. Т. Порошин и Т. Д. Козаренко, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1954**, 663; **1955**, 1112.
11. К. Т. Порошин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1957**, 998.
12. К. Т. Порошин, Ю. И. Хургин, и Н. И. Прохорова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1958**, 1428.
13. К. Т. Порошин, Т. Д. Козаренко и Ю. И. Хургин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1956**, 626.
14. M. Gordon, J. G. Miller, A. R. Day, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 1946, (1948).
15. M. Gordon, J. G. Miller, A. R. Day, J. Amer. Chem. Soc., **71**, 1245 (1949).
16. F. H. Wetzel, J. G. Miller, A. R. Day, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 1150 (1953).
17. F. Reindell, S. Hoppe, Ber. **87**, 1103 (1954).
18. Т. Д. Козаренко, К. Т. Порошин и Ю. И. Хургин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1957**, 563.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 12

Я. Т. ЭЙДУС и Б. К. НЕФЕДОВ

О КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРОКОНДЕНСАЦИИ ОКИСИ УГЛЕРОДА С ОЛЕФИНАМИ

СООБЩЕНИЕ 30. ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ИСХОДНОЙ СМЕСИ НА ПРОЦЕСС ГИДРОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОБУТИЛЕНА ПРИ СОВМЕСТНОМ ДЕЙСТВИИ ВОДОРОДА И ОКИСИ УГЛЕРОДА

Как было показано ранее [1], α-олефины нормального строения легко вступают при температуре 190° и атмосферном давлении в присутствии Со-катализатора [2] в реакции гидроконденсации с окисью углерода и гидрополимеризации в присутствии небольших количеств последней. Оба процесса протекают при участии поверхностных радикалов, образующихся восстановлением окиси углерода водородом. Разветвленные олефины триметилэтилен и тетраметилэтилен в эти реакции практически не вступают. В отсутствие СО гидрополимеризация олефинов либо вовсе не происходит, как, например, в случае этилена, либо протекает в весьма малой степени и тем меньше, чем ниже молекулярный вес олефина.

Изобутилен, однако, выделяется из простейших олефинов тем, что он претерпевает в тех же условиях гидрополимеризацию под действием водорода и в отсутствие СО [3]. Изобутилен в отсутствие СО и H_2, также в отличие от нормальных олефинов C_1—C_6, в некоторой степени полимеризуется над катализатором Со-глина, а добавка даже незначительных количеств H_2 (0,2%) уже вызывает повышение выхода жидкого полимеризата вдвое. Максимальный выход продуктов гидрополимеризации (до 18% от пропущенного изобутилена) получается с эквимолекулярной смесью изобутилена и водорода. Было найдено [4], что добавка окиси углерода к изобутилен-водородной смеси в свою очередь способствует резкому повышению выхода жидких углеводородов, который оказался максимальным при содержании в исходной смеси 2—4% СО и соотношении изобутилена к водороду, равном 2.

При гидрополимеризации изобутилена под действием H_2, но в отсутствие СО, направление реакции зависит от соотношения реагирующих компонентов в исходной смеси; при $i\text{-}C_4H_8 : H_2 = 3$ получались главным образом продукты «истинной» полимеризации [5], кратные по числу С-атомов исходному изобутилену, а именно, диизобутилен, триизобутилен и соответствующие им продукты гидрирования. При $i\text{-}C_4H_8 : H_2 = 1$ продукты гидрополимеризации после полного их гидрирования не содержали истинных гидрополимеров, т. е. изооктана и разветвленных додеканов, и в них преобладали 2-метилалканы: в основном 2-метилбутан и 2-метилпентан. Такой состав свидетельствует о новом направлении реакции, а именно о протекании реакции деструктивной гидрополимеризации изобутилена. Ранее [6] было показано, что эквимолекулярная смесь изобутилена и водорода, содержащая 5—6% СО, в тех же условиях дает смесь жидких углеводородов, в которой после гидрирования найдены также 2-метилалканы, преобладавшие во фракциях C_5—C_8.

В настоящей работе ставилось целью исследовать зависимость процесса гидрополимеризации изобутилена в тех же условиях от содержания CO и от соотношения i-$C_4H_8 : H_2$ в тройной смеси i-C_4H_8 — H_2 — CO.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аппаратура и методика получения исходных газов и проведения опытов не отличались от описанных ранее [7]. Применялся осажденный катализатор Co-глина [2], обычно используемый в реакциях гидроконденсации CO с олефинами и гидрополимеризации последних под действием малых количеств CO [1]. Реакционная стеклянная трубка диаметром 10 *мм*, заполнялась 30 *мл* катализатора, который регенерировался через каждые 15—20 час. работы. Реакция проводилась при атмосферном давлении, температуре 190° и объемной скорости исходного газа ~100 час$^{-1}$. В длительных опытах с газовыми смесями определенного состава получались значительные количества (50—100 *мл*) жидких гидрополимеризатов, которые после отделения от реакционной воды и сушки освобождались от углеводородов C_4H_8 и C_4H_{10} и затем гидрировались при комнатной температуре водородом над платинированным углем с добавкой H_2PtCl_6 [8]. Полученные жидкие гидрогенизаты, имевшие бромное число, равное нулю, разгонялись на колонке с насадкой из медных треугольных витков эффективностью в 40 теоретических тарелок до температуры 125—130°, а остатки далее перегонялись из колбочки Вюрца.

Таблица 1

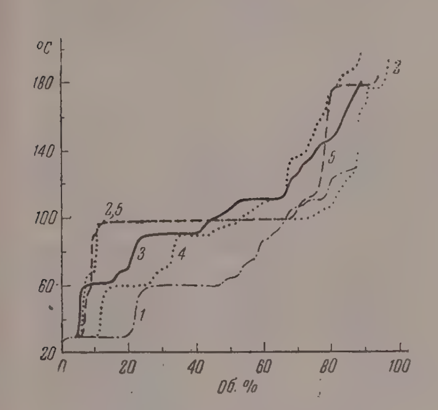
Состав исходных смесей и свойства полученных гидрополимеризатов

Исходная смесь			Гидрополимеризат				Гидрополимеризат после гидрирования		
номер	i-$C_4H_8 : H_2$	CO %	d_4^{20}	n_D^{20}	бромное число	содержание непред. %	d_4^{20}	n_D^{20}	разогнано *мл*
1	1	0	0,6432	1,3870	46,4	29	0,6398	1,3752	28
2	1	1	—	—	26,0	16	0,6683	1,3872	25
3	1	5	0,6735	1,3934	56,6	35	0,6712	1,3890	68
4	1	7	—	1,3988	85,2	53	0,6820	1,3964	32
5	1	20	—	1,4122	93,5	66	0,7083	1,4074	31
6	2	5	0,6902	1,3986	73,2	52	0,6846	1,3960	72
7	3	0	—	1,4083	111,3	78	0,6909	1,3979	100
8	3	4	0,7010	1,4142	149,0	100	0,6972	1,4015	82

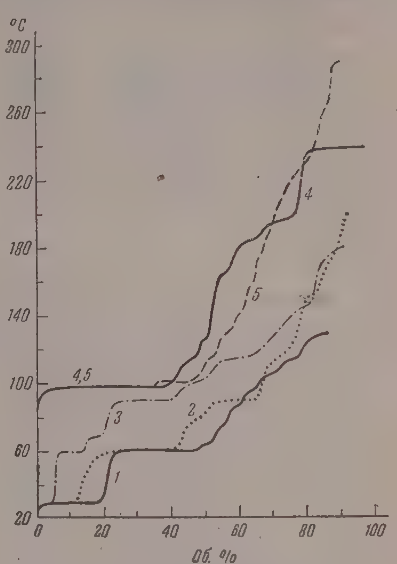
В табл. 1 приведен состав исходных газовых смесей, выраженный объемным отношением i-$C_4H_8 : H_2$, менявшимся в пределах 1—3, и содержанием CO, которое варьировалось от нуля до 20%. В этой же табл. 1 даны константы полученных жидких гидрополимеризатов (после дебутанизации), а также объемы, взятые в разгонку, и константы гидрополимеризатов после их полного гидрирования. Из данных табл. 1 видно, что с повышением содержания CO в исходной смеси, как правило, возрастает количество непредельных углеводородов в гидрополимеризате, что следует из сравнения результатов, полученных со смесями, 1—5, а также 7—8; одновременно повышаются значения констант d_4^{20} и n_D^{20} гидрированных катализатов, что указывает на возрастание содержания более высокомолекулярных углеводородов, что будет подтверждено далее.

На фиг. 1—2 даны кривые разгонки гидрогенизатов, а в табл. 2—9 приведены основные полученные фракции, которые представляют собой отдельные углеводороды, отвечающие соответствующим площадкам на кривых разгонки и имеющие константы, совпадающие или весьма близ-

кие к литературным данным [9] (табл. 10). В табл. 2—9 также приводятся большие суммированные фракции, представляющие собой неразделенные при разгонке смеси углеводородов. Для краткости в этих таблицах не даны переходные фракции, выделенные с малым выходом и не имеющие решающего значения для определения состава гидрополимеризатов. В табл. 11 для серии смесей 1—5 приводятся выходы жидких углеводородов,



Фиг. 1. Кривые разгонки гидрированных гидрополимеризатов:
1 — смесь 1; 2 — смесь 7; 3 — смесь 3; 4 — смесь 6; 5 — смесь 8



Фиг. 2. Кривые разгонки гидрированных гидрополимеризатов:
1 — смесь 1; 2 — смесь 2; 3 — смесь 3; 4 — смесь 4; 5 — смесь 5

степень превращения отдельных компонентов и отношение, в котором они вступили в реакцию образования жидких углеводородов (в течение первых 5 час. и последующих 5 час.).

Таблица 2

i-C_4H_8:H_2=1; 0% CO

Фракции	Пределы кипения °C	Выход об. %	n_D^{20}	d_4^{20}	Углеводороды
I	27,5—28	20,0	1,3540	0,6202	2-Метилбутан
III	60—61,0	29,8	1,3710	0,6528	2-Метилпентан
IV	61—99	17,1	1,3819	0,6802	
V	99—126	18,2	1,3978	0,7062	
Остаток	>126	7,2	1,4078	—	

Таблица 3

i-C_4H_8 : H_2=1; 1% CO

Фракции	Пределы кипения °C	Выход об. %	n_D^{20}	d_4^{20}	Углеводороды
I	27—28	13,2	1,3540	0,6198	2-Метилбутан
III	60—61	27,0	1,3715	0,6531	2-Метилпентан
V	90—90,5	12,9	1,3852	0,6791	2-Метилгексан
VI	90,5—125	11,3	1,3939	0,6955	
VII	125—218	17,4	1,4160	0,7409	

Таблица 4

i-$C_4H_8 : H_2=1$; 5% CO

Фракции	Пределы кипения °С	Выход об. %	n_D^{20}	d_4^{20}	Углеводороды
I	28—29,5	6,2	1,3536	—	2-Метилбутан
III	60,5—61,0	8,5	1,3717	0,6530	2-Метилпентан
IV	61—90,0	11,2	1,3808	0,6729	
V	90—91,0	15,0	1,3852	0,6789	2-Метилгексан
VI—VII	91—116	10,2	—	—	—
VIII	116—118	10,0	1,3958	0,6981	2-Метилгептан
IX—X	118—178	26,1	—	—	—
Остаток	>178	7,6	1,4325	—	—

Таблица 5

i-$C_4H_8 : H_2=1$; 7% CO

Фракции	Пределы кипения °С	Выход об. %	n_D^{20}	d_4^{20}	Углеводороды
II	49—50	6,9	1,3682	0,6488	2,2-Диметилбутан
IV	60—60,5	8,7	1,3712	0,6530	2-Метилпентан
VI	69—70	3,0	1,3771	—	н.Гексан
VIII	90—90,5	10,5	1,3854	0,6788	2-Метилгексан
X	97—99	6,3	1,3905	0,6851	н.Гептан и 2,2,4-триметилпентан
XII	101—130	13,7	1,3964	0,7031	2-Метилгептан и н.октан
XIII—XV	130—236	45,2	—	—	

Таблица 6

i-$C_4H_8 : H_2=1$; 20% CO

Фракции	Пределы кипения °С	Выход об. %	n_D^{20}	d_4^{20}	Углеводороды
I	85,5—98,0	1,3	1,3865	—	
II	98,0—98,5	33,0	1,3879	0,6839	н.Гептан
III	98,5—99,0	13,8	1,3900	0,6873	2,2,4-Триметилпентан
V—VI	107—137	10,6	—	—	
VII—VIII	137—290	27,6	—	—	
Остаток	>290	5,9	1,4380	—	

Таблица 7

i-$C_4H_8 : H_2=2$; 5% CO

Фракции	Пределы кипения °С	Выход об. %	n_D^{20}	d_4^{20}	Углеводороды
I	27,0—29,0	9,6	1,3540	0,6201	2-Метилбутан
III	60—60,5	10,5	1,3718	0,6536	2-Метилпентан
V	89,5—90,5	7,0	1,3854	0,6789	2-Метилгексан
VII	96,0—98,6	7,8	1,3880	0,6854	н.Гептан
IX	116,5—119,0	5,4	1,3954	0,6982	2-Метилгептан
X—XII	119—189	24,5	—	—	
Остаток	>189	5,6	1,4305	—	

Таблица 8

i-$C_4H_8 : H_2 = 3$; 0% CO

Фракции	Пределы кипения °C	Выход об. %	n_D^{20}	d_4^{20}	Углеводороды
II	27,5—28	4,0	1,3540	0,6205	2-Метилбутан
IV	63—65	2,5	1,3731	0,6546	2-Метилпентан
VI	98,5—99,5	64,2	1,3315	0,6922	2,2,4-Триметилпентан
VII—X	99,5—177	14,3	—	—	—
XI—XII	177—188	4,7	—	—	$C_{12}H_{26}$
XIII	188—195	4,4	—	—	

Таблица 9

i-$C_4H_8 : H_2 = 3$; 4% CO

Фракции	Пределы кипения °C	Выход об. %	n_D^{20}	d_4^{20}	Углеводороды
II	27—28	5,8	1,3530	0,6186	2-Метилбутан
IV—V	54,5—98,5	11,3	—	—	—
VI	98,5—99	52,5	1,3917	0,6906	2,2,4-Триметилпентан
VII—VIII	99—175	8,8	—	—	—
IX	175—180	11,7	1,4277	0,7537	$C_{12}H_{26}$
Остаток	>180	6,4	1,4392	0,7806	

Таблица 10

Литературные данные для констант углеводородов [9], найденных в продуктах гидрирования гидрополимеризатов

Углеводороды	Т. кип. °C (760 *мм*)	d_4^{20}	n_D^{20}
2-Метилбутан	27,85	0,6197	1,3537
2,2-Диметилбутан (неогексан)	49,74	0,6492	1,3688
2-Метилпентан	60,27	0,6532	1,3715
н.Гексан	68,7	0,6594	1,3749
2-Метилгексан	90,05	0,6786	1,3849
н.Гептан	98,43	0,6837	1,3877
2,2,4-Триметилпентан	99,24	0,6919	1,3915
2-Метилгептан	117,65	0,6979	1,3950
н.Октан	125,67	0,7025	1,3974

Влияние отношения $i = C_4H_8 : H_2$ в исходной смеси на состав гидрополимеризата. Для выяснения этого вопроса сравним результаты, полученные со смесями, в которых содержание CO было одинаково. Такими являются смеси 1 (табл. 2, фиг. 1, кривая *1*) и 7 (табл. 8, фиг. 1, кривая *2*), в которых содержание CO равно нулю, а отношение i-$C_4H_8 : H_2$ соответственно равно 1 и 3; а также смеси 3 (табл. 4, фиг. 1, кривая *3*), 6 — (табл. 7, фиг. 1, кривая *4*) и 8 (табл. 9, фиг. 1, кривая *5*) с содержанием 4—5% CO и отношением i-$C_4H_8 : H_2$, соответственно равным 1, 2 и 3. Из сопоставления данных табл. 2 и 8 и кривых *1* и *2* (фиг. 1) видно, что при i-$C_4H_8 : H_2$, равном 1, и в отсутствие CO в гидрогенизате содержится 20% 2-метилбутана и ~30% 2-метилпентана. На кривой разгонки (фиг. 1, кривая *1*), кроме того, отчетливо видны задержки при 90—91° и 114—115°, что отвечает, по-видимому, 2-метилгексану и 2-метилгептану. При i-$C_4H_8 : H_2$, равном 3, гидрогенизат содержит 64% 2,2,4-триметилпентана и ~5% изододеканов и лишь 4% 2-метилбутана

Таблица 11

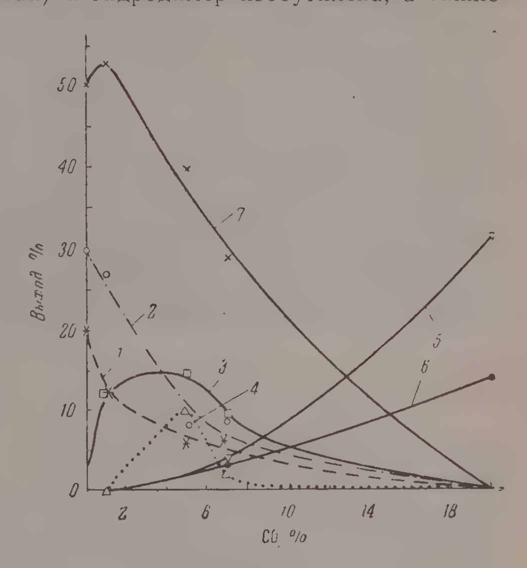
Влияние молярного соотношения компонентов в исходной газовой смеси на выход жидкого полимеризата, долю вступивших в реакцию компонентов и молярное соотношение компонентов, пошедших на образование жидких углеводородов

Номер смеси	Молярное отношение $CO : H_2 : i\text{-}C_4H_8$ в исходной смеси	Выход жидких углеводородов: в % от исходного изобутилена	Выход жидких углеводородов: в % от прореагировавшего изобутилена	Прореагировало в % от исходного: изобутилена	Прореагировало в % от исходного: CO	Прореагировало в % от исходного: H_2	Молярное отношение $CO : H_2 : i\text{-}C_4H_8$ компонентов, пошедших на образование жидких углеводородов
1	0 : 1 : 1	16,0	18,4	86,8	—	81,0	0 : 1,3 : 1
1	0 : 1 : 1	6,8	7,7	88,3	—	100,0	0 : 3,3 : 1
2	1 : 40 : 40	50,5	60,0	84,0	100,0	94,5	1 19,1 : 17,7
2	1 : 40 : 40	48,8	62,5	78,1	77,4	96,0	1 : 25,0 : 14,7
3	1 : 9,5 : 9,5	58,3	67,0	87,0	100,0	67,5	1 : 7,0 : 8,7
3	1 : 9,5 : 9,5	47,0	65,5	71,7	77,3	84,0	1 : 8,1 : 5,2
4	1 : 6,6 : 6,6	19,7	45,3	43,5	77,4	75,0	1 : 3,9 : 0,7
4	1 : 6,6 : 6,6	19,9	51,0	39,0	88,5	70,0	1 : 3,8 : 1,2
5	1 : 2 : 2	10,2	34,0	29,8	77,6	47	1 : 0,5 : 0,1

и 2,5% 2-метилпентана. Следовательно, в первом случае имеет место только деструктивная гидрополимеризация изобутилена; во втором — преимущественно истинная полимеризация его, хотя при этом протекает и деструктивная полимеризация, но в весьма малой степени. При сравнении данных табл. 4, 7 и 9 и кривых *3—5* (фиг. 1) видно, что добавка 4—5% CO в основном не меняет главного направления реакции, наблюдаемого в отсутствие CO при определенном отношении $i\text{-}C_4H_8 : H_2$. Действительно, при $i\text{-}C_4H_8 : H_2$, равном 1 (табл. 4), в гидрогенизате содержатся продукты деструктивной гидрополимеризации изобутилена, но имеется бо́льший набор 2-метилалканов, начиная от 2-метилбутана и кончая 2-метилгептаном. Эти данные подтверждают результаты, полученные ранее [6]. При отношении $i\text{-}C_4H_8 : H_2$, равном 2 (табл. 7), гидрогенизат также состоит главным образом из 2-метилалканов, и еще содержит 7,8% н.гептана. Гидродимера изобутилена в этих гидрогенизатах не содержится вовсе. При отношении $i\text{-}C_4H_8 : H_2$, равном 3 (табл. 9), гидрогенизат содержит преимущественно гидродимер (52,5%) и гидротример (~12%) и лишь ~6% 2-метилбутана.

Влияние содержания окиси углерода в исходной смеси на состав гидрополимеризата. Уже результаты, приведенные в предыдущем разделе, указывают на некоторые изменения, вносимые в состав гидрополимеризатов добавкой CO в исходной смеси. Для уточнения этого вопроса сравним данные, полученные со смесями, характеризуемыми одним и тем же отношением $i\text{-}C_4H_8 : H_2$ и различным содержанием CO. Таковыми являются серия смесей 7 (табл. 8, фиг. 1, кривая *2*) 8 (табл. 9, фиг. 1, кривая 5) и другая серия: 1 (табл. 2, фиг. 2, кривая *1*), серия 2 (табл. 3, фиг. 2, кривая *2*), 3 (табл. 4, фиг. 2, кривая *3*), 4 (табл. 5, фиг. 2, кривая *4*) и 5 (табл. 6, фиг. 2, кривая *5*). Первая серия характеризуется отношением $i\text{-}C_4H_8 : H_2 = 3$, при котором в отсутствие CO наблюдалось протекание истинной полимеризации изобутилена. Направление реакции не изменилось при добавлении 4% CO; однако последнее вызвало сдвиг реакции в сторону образования более высокомолекулярных соединений. Содержание гидродимера уменьшилось с 64 до 52,5%, а гидротримеров увеличилось с 4,7 до 11,7%. Содержание 2-метилалканов осталось попрежнему небольшим (табл. 8 и 9, фиг. 1, кривые *2* и *5*). В другой серии смесей содержание CO менялось от нуля до 20%, а отношение $i\text{-}C_4H_8 : H_2$ было равно 1. Как было указано выше, в отсутствие CO при значении $i\text{-}C_4H_8 : H_2 = 1$ протекает в основном деструктивная гидрополи-

меризация изобутилена с образованием продукта реакции, содержащего после гидрирования 2-метилалканы. При добавлении к исходной эквимолекулярной изобутилен-водородной смеси до 5% CO идет та же реакция при увеличении относительного выхода более высокомолекулярных 2-метилалканов. С возрастанием концентрации CO до 7% в составе гидрированного продукта реакции появляются и парафины нормального строения (гексан, гептан, октан) и гидродимер изобутилена, а также в небольших количествах 2,2-диметилбутан (неогексан). Когда содержание CO составляет 20%, в гидрогенизате исчезают 2-метилалканы и появляется до 14% 2,2,4-триметилпентан. Особый интерес представляет то обстоятельство, что при 20% CO в исходном газе гидрированный катализат начинает кипеть относительно высоко и углеводороды C_5—C_6 в нем вовсе отсутствуют, зато в нем содержится 33% н.гептана. Отметим, что в опытах со смесью 6, помимо 2-метилалканов, было также найдено до 8% н.гептана. На фиг. 3 показана зависимость содержания различных углеводородов, а также общего количества 2-метилалканов в гидрированных катализатах от концентрации CO в исходной смеси. С повышением концентрации CO наблюдается уменьшение общего содержания 2-метилалканов и, в частности, 2-метилбутана и 2-метилпентана. На кривых 2-метилгексана и 2-метилгептана имеется максимум. С нарастанием содержания CO от 7 до 20% увеличивается количество 2,2,4-триметилпентана и в особенности н. гептана.



Фиг. 3. Зависимость выхода отдельных индивидуальных углеводородов от содержания окиси углерода в исходной газовой смеси:
1 — 2-метилбутан; *2*—2-метилпентан; *3*—2-метилгексан; *4*—2-метилгептан; *5*-н.гептан; *6*—2,2,4-триметилпентан; *7* — суммарные 2-метилалканы

Реакция деструктивной гидрополимеризации изобутилена, идущая при отношении i-$C_4H_8 : H_2 = 1$—2 (35—50% H_2) и концентрации CO, не превышающей 5%, по-видимому имеет радикально-цепной характер; на одну молекулу CO, вошедшую в реакцию образования жидких углеводородов, вовлекается в эту же реакцию 5—18 молекул изобутилена. При больших концентрациях CO наблюдается другое соотношение: при 7% CO на одну молекулу окиси углерода входит в ту же реакцию около одной молекулы, а при 20% CO — всего 0,1 молекулы изобутилена; одновременно падает и выход жидких углеводородов от пропущенного изобутилена (табл. 11). В этой области концентраций CO реакция деструктивной гидрополимеризации изобутилена ослабевает за счет истинной его полимеризации и реакции Орлова—Фишера—Тропша. Последняя особенно усиливается при 20% CO в исходной смеси. Из рассмотрения полученных результатов видно, что при больших значениях i-$C_4H_8 : H_2$ преобладают процессы истинной полимеризации изобутилена, в то время как с уменьшением этого отношения возрастает роль деструктивной гидрополимеризации изобутилена, если содержание CO в исходной смеси не превышает 5%.

На основании экспериментальных данных, полученных ранее [4, 10], был сделан вывод о том, что продукты деструктивной гидрополимеризации изобутилена не могут быть образованы деструкцией 2,4,4-триметилпентена-1 под действием водорода. Этот вывод вытекает и из некоторых результатов, полученных в настоящей работе. Действительно, образование 2-метилгексана или 2-метилгептана и соответствующих олефинов нельзя объяснить непосредственной деструкцией 2,4,4-триметилпентена-1 или его гидрюра. Можно полагать, что в процессе деструктивной гидрополимеризации изобутилена первичной реакцией является деструктивная гидрогенизация самого изобутилена, в результате чего образуются реакционноспособные алкильные радикалы, вступающие в свою очередь во взаимодействие с неразложившимися молекулами изобутилена с образованием 2-метилалканов и соответствующих им олефинов. Процессы деструктивной гидрогенизации изобутилена будут проходить с тем большей интенсивностью и глубиной, чем больше на поверхности катализатора концентрация водорода, которая, очевидно, будет уменьшаться с повышением содержания CO и i-C_4H_8 в исходном газе.

Схематически эти процессы можно представить следующим образом, расположив их в порядке усиления глубины распада

$$\begin{array}{c} C \\ C \end{array}\!\!>\!C{=}C \xrightarrow{H} \begin{cases} C + C{-}C{-}C & (1) \\ 2C + C{-}C & (2) \\ 4C & (3) \end{cases}$$

По мере увеличения в исходном газе концентрации CO и значения i-$C_4H_8 : H_2$ будет усиливаться процесс (1) и ослабевать процесс (3). Таким образом, в отсутствие CO и при отношении i-$C_4H_8 : H_2 = 1$—2 деструкция изобутилена приводит преимущественно к образованию радикалов с одним, меньше — с двумя атомами углерода. Далее реакция может идти по следующей схеме:

$$\underset{\substack{|\\ C}}{C{-}C}{-}C \xrightarrow{C} C{-}\underset{\substack{|\\ C}}{C}{-}C{-}C \rightarrow C{-}\underset{\substack{|\\ C}}{C}{-}C{-}C{-}C \qquad (4)$$

$$C{-}\underset{\substack{|\\ C}}{C}{-}C \xrightarrow{C-C} C{-}\underset{\substack{|\\ C}}{C}{-}C{-}C{-}C \qquad (5)$$

В этих условиях действительно получаются главным образом 2-метилбутан и 2-метилпентан и соответствующие олефины. При добавлении небольших количеств CO из нее также образуются радикалы с одним атомом углерода и, вероятно, того же характера по реакции

$$CO + 2H_2 \rightarrow CH_2 + H_2O \qquad (6)$$

Кроме того, с добавлением CO усиливается распад изобутилена по реакции (1). Поэтому возрастает выход жидких углеводородов и начинают образовываться более высокомолекулярные 2-метилалканы

$$C{-}\underset{\substack{|\\ C}}{C}{-}C \xrightarrow{C-C-C} C{-}\underset{\substack{|\\ C}}{C}{-}C{-}C{-}C{-}C \xrightarrow{C} C{-}\underset{\substack{|\\ C}}{C}{-}C{-}C{-}C{-}C{-}C \qquad (7)$$

При бо́льших количествах CO в исходном газе распад изобутилена идет, очевидно, исключительно по реакции (1), однако значительное количество радикалов с одним атомом C образуется за счет гидрирования окиси углерода. Однако в этих условиях на поверхности катализатора мало молекул изобутилена, с которыми эти радикалы могли бы вступить в реакцию. Поэтому они реагируют между собой, осуществляя синтез Орлова—Фишера—Тропша. Наличие значительного количества

радикалов с тремя атомами углерода, образованных по схеме (1), приводит при их соединении к возникновению гексана, а при наличии большого количества радикалов CH_2 и гептана. Последний может быть образован по мостиковой схеме

$$2C—C—C + C \rightarrow C—C—C—C—C—C—C, \quad (8)$$

предложенной ранее [11]. Таким образом может быть объяснено образование ряда углеводородов, полученных в наших опытах.

ВЫВОДЫ

1. Исследована зависимость направления реакции гидрополимеризации изобутилена под действием CO и H_2 от соотношения компонентов в исходной смеси i-C_4H_8—H_2—CO.

2. При содержании в исходной смеси до 5% CO и отношении i-$C_4H_8 : H_2$, равном 1—2, протекает преимущественно деструктивная гидрополимеризация изобутилена с образованием 2-метилалканов и соответствующих им олефинов, а при i-$C_4H_8 : H_2$, равном 3, истинная полимеризация изобутилена с образованием димеров, тримеров и продуктов их гидрирования.

3. В области концентраций CO 7—20% преобладает синтез Орлова—Фишера—Тропша. Наблюдается преимущественное образование нормальных углеводородов C_7, а также димеров изобутилена.

4. Рассмотрены возможные схемы образования получающихся углеводородов.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
22.VI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий и Н. И. Ершов, Сб. «Химическая переработка нефтяных углеводородов». Труды Всесоюзного совещания по комплексной химической переработке нефтяных газов, Изд. АН СССР, М., 1956, стр. 616.
2. Я. Т. Эйдус, Н. И. Ершов, К. В. Пузицкий и И. В. Гусева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1960**, 913.
3. Я. Т. Эйдус и Б. К. Нефедов, Докл. АН СССР **124**, 111 (1959).
4. Я. Т. Эйдус и Б. К. Нефедов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 349.
5. Я. Т. Эйдус и Б. К. Нефедов, Докл. АН СССР **127**, 1029 (1959).
6. Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий и М. И. Батуев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1952, 978.
7. Я. Т. Эйдус, Н. Д. Зелинский и К. В. Пузицкий, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1949**, 110.
8. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, А. Ф. Платэ, М. И. Розенгарт и О. Д. Стерлигов, Докл. АН СССР **71**, 477 (1950).
9. Р. Д. Оболенцев, Физические константы углеводородов жидких топлив и масел, Гостоптехиздат, М.— Л., 1953.
10. Я. Т. Эйдус и Б. К. Нефедов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 125
11. Я. Т. Эйдус, Н. Д. Зелинский и К. В. Пузицкий. Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1950**, 98.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 12

А. Б. ВОЛЬ-ЭПШТЕЙН, М. К. ДЬЯКОВА и В. В. СУРОВЦЕВА

К ВОПРОСУ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ЧЕТВЕРТИЧНЫМ УГЛЕРОДНЫМ АТОМОМ

В литературе описана каталитическая гидрогенизация в интервале 360—510° изооктана — одного из углеводородов с четвертичным углеродным атомом. Первичное превращение изооктана осуществляется в основном путем разрыва молекулы по связи четвертичного углеродного атома с образованием двух молекул изобутана и протекает со значительно большими скоростями по сравнению с распадом нормальных парафиновых углеводородов с тем же молекулярным весом.

По данным Пира [1], изооктан распадается над сульфидом вольфрама при одинаковой температуре в условиях автоклавных опытов (давление ~200 *атм*) приблизительно в 20 раз быстрее, чем н.гептан, образуя почти чистый изобутан. В проточной установке при 400°, давлении 250 *атм* и объемной скорости 1,5 час$^{-1}$ превращению подвергалось ~40% изооктана. Превращение изооктана над промышленным катализатором WS_2+алюмосиликаты при давлении 300 *атм*, температуре 360° и объемной скорости 1,5 час$^{-1}$, как показал Захаренко [2], составляет 70%, причем свыше 90% продуктов разложения получалось через распад изооктана на две молекулы изобутана. Аналогичные результаты были получены Лозовым, Цирлиной [3] и Лозовым, Сенявиным и Советовой [4] при температуре 510°, давлении 75—300 *атм* над промышленным алюмомолибденовым катализатором и катализатором на алюмосиликатной основе.

При каталитическом крекинге над алюмосиликатным циркониевым катализатором, аналогичным по активности промышленным контактам, не наблюдалось увеличения скорости распада изооктана по сравнению с н.октаном, а общая глубина превращения каждого из этих соединений при температуре 550°, объемной скорости 1,2 час$^{-1}$ и длительности процесса 30 мин. составляла 49 и 42% соответственно [5].

Преимущественный разрыв по связи четвертичного углеродного атома с бензольным кольцом наблюдали Молдавский и Бездель [6] при каталитическом крекинге алкилбензолов, а также ослабление устойчивости этой связи при наличии метильного заместителя в бензольном кольце. В принятых условиях (410°, объемная скорость 1,5 час$^{-1}$, активированный гумбрин) не происходил распад н.бутилбензола, в то время как у третичного бутилбензола отщепление бутилена протекало на 67%, у 1-трет. бутил-3-метилбензола на 86% и для 1-трет. бутил-4-метилбензола — практически полностью. По данным Гринсфельдер, Воге, Гут [5] при каталитическом крекинге при температуре 400°, объемной скорости 12,5 *М л*$^{-1}$час$^{-1}$ бутилбензолы деалкилировались: нормальный — на 14%, вторичный — на 50% и третичный — на 80%.

В патенте Лютен, Гут [7] предлагается осуществлять деалкилирование третичных бутилкрезолов и бутилксиленолов при температурах 250—550° (предпочтительнее 350—400°), объемной скорости от 0,1 до 20 час$^{-1}$. Глубина деалкилирования не указывается. Стевен [8] достиг

полного деалкилирования третичных бутилкрезолов и бутилксиленолов под действием 95% серной кислоты, взятой в количестве 0,5—2% от веса сырья, температуре 202° и длительности 1 час.

В настоящей работе нами наблюдалось, что наличие в бензольном кольце гидроксильного заместителя резко ослабляет устойчивость связи его с четвертичным углеродным атомом и в условиях гидрогенизации при весьма низких температурах приводит к избирательному практически количественному распаду молекулы именно по этой углерод-углеродной связи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве модельных органических соединений были взяты 2-фенил-2-оксифенилпропан (С 85,27%; Н 7,64%; О 7,09%; мол. в — 218; т. пл. 67—68°; расчетные данные: С 85,00%; Н 7,64%; О 7,36%; мол. в. 212), 2,2-диоксифенилпропан (С 78,66%; Н 7,11%; О 14,23%; мол. в. 221; т. пл. 151—153°; расчетные данные: С 78,80%; Н 7,02%; О 14,18%; мол. в. 228) и изооктан (d_4^{20} 0,6925; n_D^{20} 1,3928; т. кип. 99,3°; литературные данные: d_4^{20} 0,6918; n_D^{20} 1,3916; т. кип. 99,3°). Опыты проводились в двухлитровом вращающемся автоклаве, в который вносилось 200 *г* исходного вещества и 100 *см*³ промышленного катализатора $WS_2 + NiS + Al_2O_3$ * (в опыте с 2,2-диоксифенилпропаном было взято 200 *см*³ контакта), при температуре 275°, начальном давлении водорода — 40 *атм* и длительности 30 мин. (время предварительного нагревания составляло ~50 мин.). После охлаждения автоклава, сброса газа выгружалось и взвешивалось содержимое автоклава. Жидкий гидрогенизат отфильтровывался от катализатора, а оставшаяся на последнем небольшая часть жидких продуктов отгонялась в колбе. Объединенные жидкие продукты подвергались разгонке на ректификационной колонке с погоноразделительной способностью ~40 теоретических тарелок с отбором соответствующих узких по пределам кипения фракций, которые подвергались идентификации на основании пределов кипения, коэффициентов лучепреломления, агрегатного состояния, хроматографического разделения, весового определения содержания фенолов и инфракрасной спектроскопии. Газообразование и расход водорода при гидрогенизации рассчитывались на основании материального баланса и индивидуального состава гидрогенизата. Потери при выгрузке и разгрузке гидрогенизата были незначительными (таблица) и разнесены в соответствии с выходами полученных продуктов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

В таблице приведен индивидуальный состав гидрогенизатов 2-фенил-2-оксифенилпропана и 2,2-диоксифенилпропана. На основании полученных данных на схеме представлен предполагаемый механизм превращения этих соединений в принятых условиях, причем в скобках даются данные о компонентах гидрогенизата, структура которых не полностью доказана, но вероятность ее вытекает из строения исходного соединения и экспериментальных данных. Изооктан не подвергся никаким превращениям, так как гидрогенизат, полученный в количестве 100% по весу от нагрузки, практически не отличался от исходного изооктана: d_4^{20} 0,6920; n_D^{20} 1,3923; т. кип. 99,3°.

Рассмотрение приведенных результатов позволяет отметить особенности превращения исследуемых органических соединений с четвертичным углеродным атомом. При весьма низкой температуре гидрогенизации 275° имеет место глубокий (91 мол.%) селективно протекающий

---

* Образец примененного катализатора в результате длительного хранения частично потерял свою первоначальную гидрирующую активность.

Таблица

Состав продуктов гидрогенизации

Исходные соединения	2-Фенил-2-оксифенилпропан, выход, вес. %	2,2-Диоксифенилпропан, выход, вес. %
Метан	0,8	0,2
Пропан	—	4,2
Вода	0,5	0,9
Толуол	2,5	0,8
Изопропилбензол	47,8(51,4)*	—
Фенол	41,0(40,4)*	46,4(37,6)*
Изопропилфенол	—	41,0(54,5)*
2,2-Дифенилпропан	5,0	4,0
2-Фенил-2-оксифенилпропан	3,4	3,6**
2,2-Диоксифенилпропан	—	
Итого . . .	101,0	101,0
Расход водорода	1,0	1,0
Газ и потери при выгрузке	1,4	1,5
Потери при разгонке	0,4	0,6

* В скобках дан теоретический выход при экспериментально достигнутой степени превращения только на стадии распада исходной молекулы по связи с четвертичным углеродным атомом.

** При предположении равной концентрации обоих соединений.

Схема превращения при гидрогенизации органических соединений с четвертичным углеродным атомом (температура 275°)

Основная реакция **В небольшой степени**

HO–C6H4–C(CH3)2–C6H5 → C6H5–C(CH3)2–C6H5

HO–C6H4–C(CH3)2–C6H5 → HO–C6H5 + (CH3)2HC–C6H5 → H3C–C6H5

HO–C6H4–C(CH3)2–C6H4–OH → [HO–C6H4–C(CH3)2–C6H5] → C6H5–C(CH3)2–C6H5

HO–C6H4–C(CH3)2–C6H4–OH → HO–C6H5 + (CH3)2HC–C6H4–OH → [H3C–C6H5]

(CH3)2HC–C6H4–OH → C6H5–OH

распад 2-фенил-2-оксифенилпропана по связи четвертичного углеродного атома с образованием в качестве первичных продуктов реакции фенола и изопропилбензола. Характерным является отсутствие в гидрогенизате изопропилфенола и бензола.

Это свидетельствует о резком ослаблении связи четвертичного углеродного атома с оксифенильным радикалом по сравнению с прочностью его связи с фенильным радикалом. В незначительной степени протекает вторичная реакция — распад пропилбензола до толуола * (5,3 мол. %), а также восстановление исходного фенола (3,4 мол.%).

Аналогичная картина наблюдается и в случае гидрогенизации 2,2-диоксифенилпропана, первичный распад которого на 91,8 мол.% протекает с образованием фенола и изопропилфенола с той разницей, что последний подвергается дальнейшему распаду по связи третичного углеродного атома с оксифенильным радикалом (~25 мол.% от образовавшегося изопропилфенола) в значительно большей степени, чем изопропилбензол в предыдущем опыте (~6 мол.% от образовавшегося кумола). Как уже отмечалось выше, изооктан оказался устойчивым в условиях проведения эксперимента, а следовательно была прочной углерод-углеродная связь четвертичного углеродного атома с алифатической цепочкой.

Таким образом, приведенный выше экспериментальный материал позволяет установить весьма интересное явление — резкое уменьшение устойчивости углерод-углеродной связи алифатической цепочки с бензольным кольцом под влиянием находящегося в кольце (в нашем случае в пара-положении) фенольного гидроксила. Причем наибольшее ослабление устойчивости углерод-углеродной связи имеет место в случае четвертичного атома алифатической цепочки, меньшее — для третичного атома и еще меньшее, можно полагать, будет наблюдаться для связи вторичного углеродного атома с оксифенильным радикалом. Возможно, это обстоятельство имеет немаловажное значение для ускорения реакций распада при жидкофазной деструктивной гидрогенизации сложного вещества углей и тяжелых смоляных остатков, которые содержат в своем составе оксифенильные радикалы.

ВЫВОДЫ

В условиях гидрогенизации в присутствии вольфрамсульфидного катализатора установлено резкое ослабление устойчивости связи четвертичного углеродного атома с бензольным кольцом под влиянием находящегося в последнем в пара-положении гидроксильного заместителя, которое обуславливает глубокий избирательный распад молекулы органического соединения.

Институт горючих ископаемых
Академии наук СССР

Поступило
6.VII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Pier, Z. Elektrochem. 53, 291 (1949).
2. В. А. Захаренко, Химия и технология топлив и масел 8, 64 (1958).
3. А. В. Лозовой и Р. Н. Цирлина, Реферативный сборник работ за 1957 г., стр. 66. Изд. АН СССР, Институт горючих ископаемых, 1959.
4. А. В. Лозовой, С. А. Сенявин и Л. С. Советова, там же, 67.
5. B. S. Greensfelder, H. H. Voge, G. M. Good, Industr. and Engng. Chem. 41, 2573 (1949).
6. Б. Л. Молдавский и Л. С. Бездель, Ж. общ. химии 16, 1633 (1946).
7. D. B. Luten, G. M. Good, Chem. Zbl. 1, 1524 (1951); США пат. 2514960 (X. 1957).
8. D. R. Stevens, Industr. and Engng. Chem. 35, 655 (1943).

* При снижении температуры до 250° и длительности опыта до 5 мин. образования толуола не наблюдается.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 12

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Ф. И. ДУБОВИЦКИЙ

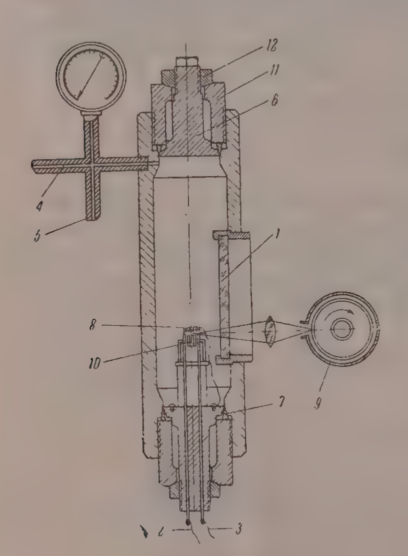
ГОРЕНИЕ ВТОРИЧНЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ ДО 1000 *кГ/см²*

Для эффективного использования взрывчатых веществ (ВВ) необходимо изучение их свойств при различных условиях. Особое значение имеет исследование зависимости скорости горения от давления, являющегося одним из основных физических факторов, обусловливающих режим процесса горения. Сравнительно подробно эта зависимость изучена при низких давлениях — от 2 *кГ/см²* и ниже. В этих условиях для ряда вторичных [1—3] и инициирующих [4—6] ВВ установлена линейная зависимость скорости горения U от давления P, описываемая уравнением

$$U = A + BP, \qquad (1)$$

где U — скорость горения; P — давление; A — не зависящая от давления слагающая скорости. В некоторых случаях наблюдалось отклонение от этого закона в сторону большого увеличения скорости горения с увеличением P. Наличие постоянной «A» для инициирующих ВВ авторы объясняют возможностью горения в конденсированной фазе, протекающего под повышенным по сравнению с окружающим давлением.

В серии наших работ исследовано влияние высоких давлений на горение ряда твердых и жидких ВВ. В этой статье кратко излагаются результаты наблюдений по горению гексогена и тэна в атмосфере азота под давлением до 1000 *кГ/см²*. Для этих исследований нами разработаны аппараты, позволяющие производить опыты при статическом газовом давлении до 2000 *кГ/см²*. Бомбы снабжены продольными и круглыми окнами для фотографирования процесса и необходимым количеством вводов термопар. Особенностью наших аппаратов является большой внутренний объем (от 5 до 10 *л*), позволяющий при высоком давлении свести к минимуму повышение давления за счет газообразования при горении. На фиг. 1 показан аппарат с продольным окном на 500 *кГ/см²*. В этой работе скорость горения определялась по времени свечения, фиксируемого на фотографическую пленку барабана, вращающегося с определенной скоростью. Гексоген и тэн брались в виде шашек весом 0,4 *г*, высотой 7—8 *мм* и диаметром 6,2 *мм*, запрессованных под давлением 2700 *кГ/см²*. Плотность шашек составляла 94—97% удельного веса. Заряд плотно вставлялся в стеклянный или кварцевый цилиндрик. Поджигание производилось нихромовой проволокой толщиной 0,2 *мм*, свернутой в спираль из 3—4 витков.



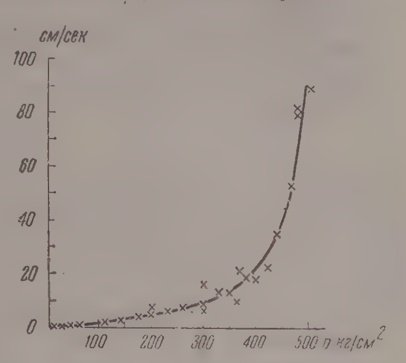
Фиг. 1. Бомба постоянного давления БД-500.

1 — смотровое окно; *2* и *3* — электровводы; *4* — ввод для подачи сжатого газа; *5* — труба для сбрасывания давления; *6* — большая головка; *7* — обтюратор; *8* — спираль для поджигания; *9* — фоторегистр; *10* — таблетка взрывчатого вещества; *11* — нажимная гайка; *12* — гайка уплотнения

При нормальном давлении в атмосфере азота гексоген, как правило, не воспламенялся, а в случаях воспламенения горение не распространялось — затухало. Горение

происходило лишь с 2—3 *атм*, и до 200—300 *кГ/см²* наблюдалась линейная зависимость, описываемая уравнением (1). При давлениях 280—300 *кГ/см²* и выше линейная зависимость (1) нарушается (фиг. 2). При $P=650$—900 *кГ/см²* происходит взрыв. Из наклона прямых в координатах $\lg U$—$\lg P$ определены значения коэффициента B и показателя ν. В интервале $3<P<280$—300 *кГ/см²*, $B = 3{,}35 \cdot 10^{-2}$, $\nu = 0{,}91$. При $300<P<650$ *кГ/см²*, $B=1{,}1 \cdot 10^{-17}$ и $\nu=7$. Исходя из этих данных, зависимость скорости горения от давления во всем изученном интервале значений P мы описываем одним уравнением, являющимся суммой скоростей для двух интервалов давлений

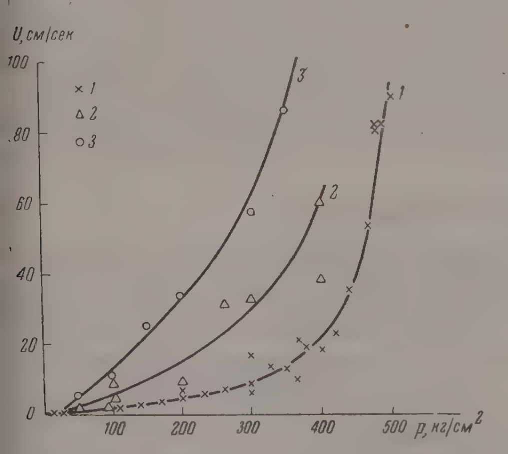
$$U=U_1+U_2=3{,}35\cdot10^{-2}P^{0,91}+1{,}1\cdot10^{-17}P^7. \quad (2)$$



Фиг. 2. Зависимость скорости горения гексогена от давления

Отсюда делается вывод, что горение гексогена при постоянном внешнем давлении протекает по двум механизмам, по-разному зависящим от давления. Первый член уравнения характеризует стационарное горение в интервале $3<P<280$ *кГ/см²*. При этом $U_1 \gg U_2$; второй член, соответствующий давлениям от 300 до 600 *кГ/см²*, сильно зависящий от P, описывает нестационарный режим, протекающий со скоростью $U_2 \gg U_1$ и переходящий при $P>600$ *кГ/см²* во взрыв. При $P = 300$ *кГ/см²* $U_1 = U_2$. Для тэна уравнение, описывающее зависимость скорости горения от давления, отличается от того же уравнения для гексогена только значениями коэффициента B и показателя ν. Во всём интервале давлений $U = U_1 + U_2 = 1{,}26 \cdot 10^{-2} P + 1{,}10^{-13} P^{5,5}$. Горение начиналось лишь с давления P = 10 *кГ/см²*.

Результаты наших опытов находятся в согласии с теорией Зельдовича [7]. Однако правильная исходная физическая концепция, положенная в основу теории — испарение верхнего слоя ВВ, по-видимому применима лишь к низким давлениям, не превышающим атмосферное. При высоких давлениях, на что указывают Беляев и Зельдович, рассматривать горение как процесс испарения трудно. Если допустить, что в наших условиях при давлении до нескольких десятков атмосфер горение все же происходит в парах, то тогда резкий переход от нормального процесса горения к нестационарному режиму должен наступить при сравнительно низких давлениях (20—30 *кГ/см²*) и, следовательно, горение при этом должно переходить в конденсированную фазу, а скорость должна увеличиваться пропорционально давлению в степени 2 или 3. В действительности, как видно из описанных опытов, этого не наблюдается.



Фиг. 3. Зависимость $U=f(p)$ при различной плотности зарядов

1 — прессовка при 2732 *кг/см²*; 2 — при 1366,2 *кг/см²*; 3 — при 545,5 *кг/см²*

Результаты наших исследований позволяют сделать вывод, что горение, по-видимому, происходит в газовой фазе, состоящей преимущественно из продуктов неполного химического разложения одновременно как над горящей поверхностью, так и внутри шашки — в порах с различными скоростями, по-разному зависящими от внешнего давления. Первый случай, естественно, реализуется при низких давлениях. С увеличением давления горение больше переносится в поры и протекает также в газе, создаваемом при разложении взрывчатого вещества по большой разветвленной поверхности. Вследствие плохого отвода газов, внутри шашки возникает критическое давление, при котором резко возрастает скорость реакции и возникает нестационарный режим горения, сопровождающийся взрывом или детонацией. Отсюда также следует, что при меньшей плотности заряда с увеличением давления раньше должен наступить переход от горения с малой скоростью к большим скоростям и нестационарному режиму. На фиг. 3 показана зависимость $U = f(p)$ гексогена для различной запрессовки заряда.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано влияние высоких давлений на горение вторичных взрывчатых веществ.

2 Получено эмпирическое уравнение зависимости скорости горения от давления в интервале от 1 до 900 *см*².

3. Горение в газе, по-видимому, протекает над горящей поверхностью и в порах заряда с различными скоростями, по-разному зависящими от внешнего давления.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
16.IV.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Беляев, Докл. АН СССР **28**, 715 (1940).
2. К. К. Андреев, Докл. АН СССР **39**, 469 (1940).
3. К. К. Андреев, Ж. физ. химии **20**, 467 (1946).
4. А. Ф. Беляев и А. Е. Беляева, Ж. физ. химии **20**, 1381 (1946).
5. А. Ф. Беляев и А. Е. Беляева, Докл. АН СССР **52**, 507 (1946).
6. А. Ф. Беляев и А. Е. Беляева, Докл. АН СССР **56**, 491 (1947).
7. Я. Б. Зельдович, Ж. техн. экспер. физики **11**, 159 (1941).

Ю. А. ЭЛЬТЕКОВ

О ХАРАКТЕРЕ ПОРИСТОСТИ ХРОМОГЕЛЕЙ

Известно, что при обезвоживании многих минералов, кристаллогидратов и гидратированных окислов развивается пористость, характер которой определяется условиями процесса обезвоживания и природой исходных продуктов [1—3]. В ряде случаев при этом образуются поры, обладающие входами, соизмеримыми с размерами молекул веществ, используемых в качестве «щупа», структуры пор. Характер пор оказывает заметное влияние не только на кинетику различных гетерогенных процессов, но также и на равновесную адсорбцию и энергию адсорбционного взаимодействия. Поэтому знание распределения пор в пористых материалах представляет существенный интерес. В нашей работе адсорбционным методом была исследована пористость нескольких образцов гидратированной окиси хрома в зависимости от условий их получения и способа обработки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы готовили осаждением в водной среде из нитрата хрома 10%-ным раствором аммиака. Было получено три образца гидратированной окиси хрома. Условия осаждения отличались значением pH и температурой осаждения. Образец 1, серо-зеленого цвета, получен при pH 8,8; температура осаждения 40°, образцы 2 и 3, черного цвета, получены при комнатной температуре при pH 7,0 и 8,0 соответственно. Промытые осадки формовали и сушили при 120° до постоянного веса. О характере пористости полученных хромогелей судили по данным адсорбции аргона и паров воды. Перед адсорбционными опытами образцы были эвакуированы при комнатной температуре, затем была изучена адсорбция и десорбция аргона при —195° и паров воды при 20°. Вслед за этим образцы нагревали в вакууме до 350° в течение нескольких дней, таким образом были получены образцы 1-Д, 2-Д, 3-Д, на которых в той же последовательности проведено адсорбционное исследование. Адсорбция аргона изучена в начальной области до относительного давления $p/p_s=0{,}2$, сорбция паров воды во всей области, вплоть до насыщения. В таблице приведены значения величин адсорбции аргона и паров воды на шести образцах хромогеля при $p/p_s=0{,}1$ и для воды при насыщении $p/p_s=1$.

Таблица

Величины адсорбции аргона и паров воды *

Температура откачки °C	Аргон, *мМ/г*, $p/p_s=0{,}1$	Вода: *мМ/г*, $p/p_s=0{,}1$	Вода: *см³/г*, $p/p_s=0{,}1$
20	(1) 0,6	2,5	0 10
20	(2) 0,2	3,7	0,13
20	(3) 3,5	4,3	0,26
350	(1-Д) 1,5	2,7	0,09
350	(2-Д) 2,2	4,0	0,10
350	(3-Д) 3,9	4,5	0,22

* В скобках даны номера образцов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Сопоставление величин адсорбции аргона и паров воды, представленных в таблице, указывает на большую адсорбционную способность полученных хромогелей по отношению к водяным парам (от 2,5 до 4,5 *мМ/г* при относительной влажности 0,1). Однако следует отметить, что эти величины характеризуют обратимую сорбцию водяных паров, так как адсорбционные и десорбционные изотермы в области малых p/p_s практически совпадают, и сорбированная вода полностью удаляется в вакууме при 20° в течение нескольких часов. Предельное сорбируемое количество водяных паров при $p/p_s = 1$ для образца 3 и 3-Д с наибольшей сорбционной емкостью (0,26 и 0,22 $см^3/г$) эквивалентно соответствующему значению для активных осушителей — узкопористых силикагелей с преимущественным диаметром пор $\sim$25 Å. Образцы 3 и 3-Д хорошо сорбируют также молекулы аргона (3,5 и 3,9 *мМ/г* при $p/p_s=0{,}1$). Следовательно, можно считать, что большинство пор этих образцов доступно также для молекул аргона. Образцы 1 и 2 в отличие от образцов 3 и 3-Д характеризуются ультрапористостью; молекулы аргона в значительную часть пор проникнуть не могут; величина сорбции аргона при $p/p_s=0{,}1$ на образце 2 более чем на порядок (в 17 раз) меньше соответствующей величины для образца 3, в то время как различие в величинах сорбции водяных паров на этих образцах мало. Столь малая величина адсорбции аргона на образце 2 может быть обязана адсорбции на наружной шероховатой поверхности частиц хромогеля, пронизанных каналами, устья которых проходимы только для весьма малых молекул и составляют $\sim$ 3 Å, при этом наружная поверхность составляет $\sim$ 30 $м^2/г$, внутренняя поверхность каналов $\sim$ 800 $м^2/г$, если принять значение молекулярной площадки для молекулы воды, адсорбированной на двух гидроксильных группах, так же как и в случае кремнеземов [4], равной 25 $Å^2$. Таким образом, образец 2 можно причислить к классу «молекулярных сит» типа А4 [5], также являющихся эффективными осушителями. Однако в отличие от термостойких алюмосиликатных цеолитов хромогели при нагревании в вакууме до 350° претерпевают текстурные изменения: эффект ультрапористости в значительной степени исчезает, часть узких пор спекается (величина удельной поверхности, рассчитанной по адсорбции водяных паров снижается на 10—20%), часть узких пор расширяется до размеров молекул аргона и углеводородов.

Число молекул аргона, сорбированных образцом 1 при $p/p_s=0{,}1$, в четыре раза меньше количества сорбированных молекул воды и только в 2,5 раза меньше числа молекул аргона, адсорбированных образцом 1-Д. На основании сопоставления величин сорбции аргона и водяных паров можно заключить, что образец 1, полученный в щелочной среде, но при нагревании, обладает сравнительно малой сорбционной емкостью по водяным парам и относительно небольшим эффектом ультрапористости и в то же самое время является достаточно стабильным к термической обработке в вакууме. Более кислая среда, по-видимому способствует образованию большего числа зародышей частиц, при этом скорость роста самих частиц невелика и это приводит к формированию более плотной структуры гидрохромогеля с узкими каналами — промежутками между частицами.

ВЫВОДЫ

1. Изучена сорбция паров аргона при — 195 и воды при 20° на шести образцах хромогеля, полученных в различных условиях.
2. Изменяя условия осаждения, можно получить гидратированную окись хрома различной пористости, включая препараты со структурой пор, характерной для молекулярных сит алюмосиликатного типа.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
22.IV.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. R. M. Barrer, N. Mackenzie, J. Phys. Chem. 58, 563 (1954).
2. H. W. Quinn, R. W. Missen, G. B. Frost, Canad. J. Chem. **33**, 286 (1955).
3. Ю. А. Эльтеков, В. М. Акимов и А. М. Рубинштейн, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 2044.
4. S. Brunauer, D. Kantro, C. H. Weize, Canad. J. Chem. **34**, 1483 (1956).
5. R. M. Barrer, Brit. Chem. Engng. **1959**, May, 1.

Я. Л. ГОЛЬДФАРБ и Ю. Б. ВОЛЬКЕНШТЕЙН

О СОСТАВЕ СМЕСИ ПРОДУКТОВ ХЛОРМЕТИЛИРОВАНИЯ 2-АЦЕТОТИЕНОНА В ПРИСУТСТВИИ ИЗБЫТКА ХЛОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ И СИНТЕЗ 4- И 5-ФОРМИЛ- И 4- И 5-ОКСИМЕТИЛ-2-АЦЕТОТИЕНОНОВ

Ранее в сообщении, посвященном хлорметилированию ацетофенона и 2-ацетотиенона в присутствии избытка хлористого алюминия [1], было показано, что первый образует *m*-(хлорметил)-ацетофенон, а 2-ацетотиенон — смесь 4- и 5-(хлорметил)-2-ацетотиенонов. Соотношение изомеров было нами приблизительно оценено по количеству метилглутаровой и адипиновой кислот, образующихся из хлорметилацетотиенонов в результате четырехстадийного процесса. Так как данные о составе указанной смеси можно было бы использовать для объяснения особенностей процесса хлорметилирования в описанных нами условиях, представляло интерес точнее установить содержание каждого из изомерных соединений. Для этой цели смесь хлорметилацетотиенонов при помощи одностадийного процесса была переведена в смесь кетоальдегидов, содержание отдельных компонентов в которой было определено полярографическим методом. Для определения исходных параметров необходимо было иметь индивидуальные кетоальдегиды, в связи с чем нами был предпринят синтез 4- и 5-формил-2-ацетотиенонов. 4-Формил-2-ацетотиенон (I) был синтезирован из диэтилкеталя 4-бром-2-ацетотиенона (II) [2, 3]. Из последнего по способу, предложенному Гроновицем [4], был получен диэтилкеталь 4-формил-2-ацетотиенона (III); при омылении его образовался кетоальдегид (I). Кроме того, (III) при помощи $NaBH_4$ [5] был восстановлен до диэтилкеталя 4-(оксиметил)-2-ацетотиенона (IV), который в результате омыления дал 4-(оксиметил)-2-ацетотиенон (V). Синтез 5-формил-(VI) и 5-(оксиметил)-2-ацетотиенона (VII) проведен аналогичным способом из диэтилкеталя 2-ацетотиенона (VIII) через диэтилкетали 5-формил-(IX) [6] и 5-(оксиметил)-2-ацетотиенона (X).

$$R = \underset{CH_3}{\underset{|}{C}}(OC_2H_5)_2$$

Сравнение констант бензоата, выделенного из смеси оксиметильных производных, полученной из продуктов хлорметилирования, с константами бензоатов изомерных спиртов (VII) и (V) показало, что он является производным кетоспирта строения (V). Бензоата, соответствующего (VII), выделить из смеси не удалось.

Полярографический анализ смеси формильных производных, полученной по реакции Соммле из хлорметильных производных, и синтезированных изомеров показал, что в неочищенной смеси, содержащей 85% альдегидов, присутствует 69% 4- и 16% 5-изомера, что соответствует отношению 4,3 : 1. При помощи УФ-спектров было показано, что кетоальдегид, выделенный нами из смеси продуктов реакции Соммле, идентичен с 4-изомером (I). Изомер строения (VI) выделить из смеси не удалось. Строение (VI)

подтверждено окислением в 5-ацетил-2-тиофенкарбоновую кислоту (XI). Константы полученной кислоты, как уже было однажды показано в нашей лаборатории [7], не совпадают с константами, приведенными для нее Хартафом и Козаком [8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Диэтилкеталь 4-бром-2-ацетотиенона (II). К 20,5 *г* 4-бром-2-ацетотиенона [2] в 15 *мл* абсолютного спирта добавлено 22 *г* ортомуравьиного эфира и 2 капли концентрированной HCl. Через 20 час. смесь нейтрализована спиртовым раствором этилата натрия, отфильтрована. Остаток после отгонки спирта перегнан в вакууме. При 118—125° (8 *мм*) собрано 24,7 *г* (II) (выход 88,8%). При повторной перегонке кеталь, как и другие описанные ниже кетали, частично отщепляет спирт, что сопровождается изменением показателя преломления. По этой же причине при анализе получаются завышенные данные для C и H.

Диэтилкеталь 4-формил-2-ацетотиенона (III). К 40 *мл* эфирного раствора бутиллития (2,9 *г* C_4H_9Li) при —70° в токе азота прибавлен охлажденный до —70° раствор 9,7 *г* (II) в 20 *мл* абсолютного эфира. Через 5 мин при охлаждении льдом полученный раствор прибавлен к 4,4 *г* $HCON(CH_3)_2$ в 5 *мл* абсолютного эфира. Суспензия перемешивалась 2 часа; на другой день была вылита на лед, экстрагирована эфиром. Эфирная вытяжка промыта и высушена $CaCl_2$. Выход (III) 5,2 *г* (66%); т. кип. 128—134° (5 *мм*).

4-Формил-2-ацетотиенон (I). Смесь 1 *г* (III), 3 *мл* CH_3OH и 1 *мл* концентрированной HCl нагрета до кипения и вылита в воду. Выпавший (I) отфильтрован, выход 0,7 *г* (98%); т. пл. 86—86,5° (после двукратной перекристаллизации из водного спирта). λ_{max} (в спирте) 240 mμ (ε 29 100). Найдено: C 54,59; 54,80; H 3,76; 3,95; S 20,62; 20,80%. $C_7H_6O_2S$. Вычислено: C 54,53; H 3,92; S 20,79%.

4-Оксиметил-2-ацетотиенон (V). К 5 *г* (III) в 40 *мл* CH_3OH при 8—15° в течение 8 мин. прибавлен по каплям раствор 0,42 *г* $NaBH_4$ в 8 *мл* воды с одной каплей 40%-ного NaOH. Ледяной CH_3COOH pH раствора доведено до 6 и через 5 мин. при помощи H_2SO_4 — до 3. Добавлена вода, смесь экстагирована эфиром; остаток после отгонки эфира (3,5 *г*) растворен в 8 *мл* CH_3OH и омылен аналогично (III). Смесь вылита в воду, экстрагирована эфиром; эфирные вытяжки высушены $MgSO_4$. После отгонки эфира получено 1,5 *г* масла (выход 43,5%), разлагающегося при перегонке в вакууме. Бензоат имеет т. пл. 76—76,5° (из спирта). Найдено C 64,02; 64,34; H 4,60; 4,62; S 12,30; 12,39%. $C_{14}H_{12}O_3S$. Вычислено %: C 64,60; H 4,65; C 12,32%. Бензоат, выделенный из смеси спиртов, полученной из продуктов хлорметилирования [1], плавился при 76—76,5° и при совместном плавлении не дал депрессии с бензоатом (V). Найдено: C 64,12; 64,37; H 4,77; 4,44; S 12,23, 12,34%. $C_{14}H_{12}O_3S$. Вычислено: C 64,60; H 4,65; S 12,32%.

Диэтилкеталь 2-ацетотиенона (VIII) получен аналогично (II) из 25,6 *г* 2-ацетотиенона, выход (VIII) 21,6 *г* (54,1%); т. кип. 85—89° (9—11 *мм*).

Диэтилкеталь 5-формил-2-ацетотиенона (IX). К 38 *мл* эфирного раствора бутиллития (2,75 *г* C_4H_9Li) в токе азота при охлаждении льдом с солью в течение 20 мин. добавлено 8,6 *г* (VIII) в 40 *мл* абсолютного эфира; через 30 мин. смесь вылита в раствор 4,7 *г* $HCON(CH_3)_2$ в 30 *мл* абсолютного эфира и обработана, как описано для (III). Выход (IX) 4,7 *г* (47,6%); т. кип. 129—137° (5 *мм*).

5-Формил-2-ацетотиенон (VI) получен омылением кеталя аналогично (I) с выходом 74,1%; т. пл. 104—105° (из смеси гексана и бензола); λ_{max} (в спирте) 292 mμ; (ε 11 500). Найдено: C 54,64; 54,83; H 4,01; 3,96; S 20,57; 20,56%. $C_7H_6O_2S$. Вычислено: C 54,53; H 3,92; S 20,79%.

5-Оксиметил-2-ацетотиенон (VII). Из 3,5 *г* (IX) и 0,3 *г* $NaBH_4$ аналогично (V) получен (VII); выход 1,6 *г* (65,8%). Бензоат имеет т. пл. 92—92,5° (из спирта). Найдено: C 64,85; 64,97; H 4,64; 4,81 S 12,26; 12,37%. $C_{14}H_{12}O_3S$. Вычислено: C 64,60; H 4,65; S 12,32%.

5-Ацетил-2-тиофенкарбоновая кислота (XI). К суспензии Ag_2O (из 1,6 *г* $AgNO_3$ и 0,76 *г* NaOH) в 7 *мл* воды за 10 мин. добавлено 0,7 *г* (VI); смесь встряхивалась 30 мин. В результате обработки выделена (XI), т. пл. 205,5—206° (из воды), которая при плавлении не дала депрессии с (XI), полученной из этил-(5-ацетил-2-тенил)сульфона [7].

Реакция Соммле со смесью 4- и 5-(хлорметил)-2-ацетотиенонов. Из 6,9 *г* смеси хлорметильных производных [1] и 5,5 *г* уротропина в 12 *мл* $CHCl_3$ получена смесь уротропиновых солей; выход 11,5 *г* (93%). 5 *г* соли, 20 *мл* CH_3COOH и 30 *мл* воды кипятились 30 мин., смесь экстрагирована эфиром; эстракт нейтрализован содой и упарен. В остатке получено 0,8 *г* смеси кетоальдегидов (31%), т. пл. 56—74°, которая была подвергнута спектральному и полярографическому анализу. λ_{max} (в спирте) 240 mμ, (ε 17 000); 285 mμ; (ε 6600). После четырехкратной кристаллизации из водного спирта выделен продукт с т. пл. 86—87°, при совместном плавлении не давший депрессии с (I). λ_{max} (в спирте) 240 mμ (ε 25800). Найдено: C 54,72; 54,62; H 3,97; 3,83; S 20,77; 20,60%. $C_7H_6O_2S$ Вычислено: C 54,53; H 3,92; S 20,79%. Из продуктов, содержащихся в маточных растворах, не удалось получить вещества, плавящегося выше 86°.

ВЫВОДЫ

1. Исходя из диэтилкеталей 2-ацетотиенона и 4-бром-2-ацетотиенона синтезированы 5- и 4-формил-2-ацетотиеноны.

2. На основании данных полярографического анализа установлено, что в смеси кетоальдегидов, полученной из хлорметильных производных 2-ацетотиенона, 4- и 5-изомеры находятся в отношении 4,3 : 1.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
5.V.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Л. Гольдфарб и Ю. Б. Волькенштейн, Ж. общ. химии (в печати).
2. Я. Л. Гольдфарб и Ю. Б. Волькенштейн, Докл. АН СССР **128**, 536 (1959).
3. L. Schmid, W. Swoboda, M. Wichtl, Monatsh. **83**, 185 (1952).
4. S. Gronovitz, Arkiv Kemi **8**, 441 (1956).
5. H. Shechter, D. E. Ley, L. Zeldin, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 3664 (1952).
6. J. Sicé, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 3697 (1953).
7. Я. Л. Гольдфарб, Г. И. Горушкина и Б. П. Федоров, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 2021.
8. H. Hartough, A. Kosak, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 1012 (1947).

М. Г. ВОРОНКОВ и С. М. РАБКИНА

1-АЛКОКСИЦИКЛОГЕКСЕНЫ

1-Алкоксициклогексены, являющиеся представителями α,β-непредельных эфиров, содержащих двойную связь в углеводородном цикле, до сих пор изучены очень мало. Описанный в литературе метод их синтеза основан на реакции отщепления спирта от кеталей циклогексанона при помощи смеси фосфорного ангидрида с пиридином [1—3] или хлористого бензоила с хинолином [4], *p*-толуолсульфокислоты [5], а также путем термического разложения [6]. Имеются указания на возможность получения циклогексен-1-ил-алкиловых эфиров восстановлением алкоксипроизводных дигидробензола натрием в жидком аммиаке [7].

Нами разработан новый, простой, удобный и дешевый способ получения 1-алкоксициклогексенов. Он основан на реакции тетралкоксисиланов с циклогексаноном, протекающей в присутствии каталитического количества ортофосфорной кислоты, по схеме:

$$m\,C_6H_{10}{=}O + Si(OR)_4 \xrightarrow{H_3PO_4} m\,C_6H_9{-}OR + m\,ROH + 1/n[(RO)_{4-2m}SiO_m]_n,$$

где R-алкил, $0,5 \leq m \leq 2$, $n \geq 2$. Промежуточным продуктом этой реакции является соответствующий кеталь циклогексанона, отщепляющий спирт при перегонке в присутствии следов H_3PO_4. Синтез осуществляется путем нагревания до кипения смеси циклогексанона с соответствующим тетраалкоксисиланом, взятых в молярном соотношении 1,4—1,5, в присутствии ~1 мол.% 80—100% H_3PO_4 с последующей медленной отгонкой отщепляющегося спирта и выделением образующегося 1-алкоксициклогексена фракционированной перегонкой над металлическим натрием (для связывания примесей спирта и циклогексанона) при обычном или пониженном давлении. Остающаяся в виде кубового остатка после перегонки смесь поликремневых эфиров различной степени конденсации может быть при необходимости, деполимеризована перегонкой в присутствии 5—10 мол.% KOH [8]

$$2/n\,[(RO)_{4-2m}SiO_m]_n \xrightarrow{RO^-} (2-m)\,Si(OR)_4 + m\,SiO_2.$$

В этом случае расход тетраалкоксисилана может быть заметно понижен, а реакция образования 1-алкоксициклогексенов представлена следующей общей схемой

$$2\,C_6H_{10}{=}O + Si(OR)_4 \rightarrow 2\,C_6H_9{-}OR + 2ROH + SiO_2.$$

При получении высших 1-алкоксициклогексенов (начиная с R—n-C_3H_7) можно с успехом обойтись без применения соответствующих тетраалкоксисиланов, заменив их смесью тетраэтоксисилана (или тетраметоксисилана) и соответствующего высшего спирта. В этом случае синтез осуществляется по схеме

$$2\,C_6H_{10}{=}O + Si(OC_2H_5)_4 + 2\,ROH \rightarrow 2\,C_6H_9{-}OR + 4\,C_2H_5OH + SiO_2.$$

Указанным путем нами синтезировано с выходом 55—70% от теорет. пять 1-алкоксициклогексенов, физические свойства которых представлены в таблице. Циклогексен-1-илалкиловые эфиры представляют собой бесцветные жидкости с приятным запахом, устойчивые к воде и водным щелочам, но легко гидролизующиеся разбавленными кислотами на циклогексанон и соответствующий спирт. По своим свойствам они аналогичны винилалкиловым эфирам (легко присоединяют галогены, водород и другие реагенты, окисляются ацетоновым раствором перманганата в адипиновую кислоту и дают с перкарбоновыми кислотами соответствующие эпоксисоединения), но полимеризуются труднее их.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные реагенты. Циклогексанон сушился двое суток над безводным сульфатом натрия, после чего перегонялся (т. кип. 155—156°; n_D^{20} 1,4509) (ср. [9]). Синтез исходных тетраалкоксисиланов и их физические константы описаны ранее [10]. н.Пропиловый и н.бутиловый спирты перегонялись над металлическим кальцием и имели константы, отвечающие литературным данным [9]. В качестве катализатора применялась сиропообразная 85%-ная H_3PO_4 (ч. д. а.).

1-Метоксициклогексен. Смесь 68,7 *г* (0,7 *М*) циклогексанона, 76,1 *г* (0,5 *М*) тетраметоксисилана и 1 *г* H_3PO_4 нагревалась до кипения с обратным холодильником в течение 12 час. При перегонке реакционной смеси из этой же колбы получено 20,5 *г* (91%) метилового спирта с т. кип. 64—65° и 65 *г* сырого 1-метоксициклогексена с т. кип. 130—140°; его вторичная перегонка над металлическим натрием дала 55,7 *г* чистого вещества с т. кип. 143—145°, т. е. 71% от теорет. После перегонки на колонке 1-метоксициклогексен имел константы, приведенные в таблице.

1-Этоксициклогексен. Смесь 68,7 *г* (0,7 *М*) циклогексанона, 104,2 *г* (0,5 *М*) тетраэтоксисилана и 1 *г* H_3PO_4 кипятилась с обратным холодильником в течение 12 час., после чего медленно перегонялась. При этом выделено 32,2 *г* (100%) этилового спирта с т. кип. 78—80°. Переходящая затем фракция с т. кип. 140—160° взбалтывалась 30 мин. с 200 *мл* 30%-ным NaOH, промывалась водой, сушилась над поташом и дважды перегонялась, сначала при обычном давлении, а затем в вакууме над металлическим натрием. Выход 1-этоксициклогексена с т. кип. 62—64 (24 *мм*) 55,8 *г* или 63,2% от теорет.

1-Бутоксициклогексен. Смесь 68,7 *г* (0,7 *М*) циклогексанона, 104,2 *г* (0,5 *М*) тетраэтоксисилана, 222,3 *г* (3 *М*) н-бутилового спирта и 1 *г* H_3PO_4 кипятилась с обратным холодильником в течение 12 час., после чего перегонялась. При 78—80° отогналось 81,8 *г* (88%) этилового спирта, при 80—116°—59 *г* бутилового спирта, содержащего примесь этилового, и при 116—118° — 76 *г* н.бутанола. Дальнейшая повторная фракционированная перегонка остатка дала 65,0 *г* (60,2%) 1-бутоксициклогексена с т. кип. 202—204°, имевшего после повторной перегонки в вакууме над натрием константы, приведенные в таблице. При медленной перегонке в вакууме кубового остатка от синтеза

Таблица

1-Алкоксициклогексены (циклогексенил—OR)

R	Т. кип. °C (*р мм* рт. ст.)	d_4^{20}	n_D^{20}	*MR* найдено	*MR* вычислено	Найдено, % C	Найдено, % H	Вычислено, % C	Вычислено, % H	Выход, %
CH_3	145,0 (760) 52 (32)	0,9224	1,4613	33,39	33,50	75,07 : 75,34	10,94 : 11,05	74,95	10,78	70,9
C_2H_5	63,5 (24)	0,9150	1,4589	37,70	38,12	76,55 : 76,57	11,21 : 11,13	76,14	11,18	63,2
n-C_3H_7	67 (9)	0,8901	1,4580	42,99	42,74	77,17 : 76,72	11,49 : 11,56	77,09	11,50	60,0
n-C_4H_9	83 (10)	0,8912	1,4602	47,42	47,36	77,95 : 78,11	11,82 : 11,86	77,87	11,76	60,2
i-C_5H_{11}	90 (9)	0,885	1,4599	52,0	51,97	78,45 : 78,25	11,93 : 11,76	78,51	11,98	55,0

в присутствии 2 *г* порошкообразного NaOH дополнительно получено 44,8 *г* (0,14 *М*) тетрабутоксисилана с т. кип. 154—160° (14 *мм*); n_D^{20} 1,4150, который может быть использован для последующих синтезов. Аналогичным образом синтезирован 1-пропоксициклогексен.

1-Изоамоксициклогексен. Смесь 59,0 *г* (0,6 *М*) циклогексанона, 150,6 *г* (0,4 *М*) тетраизоамоксисилана и 1 *г* H_3PO_4 нагревалась до кипения в течение 14 час. При ее последующей медленной перегонке выделено 48,3 *г* (91%) изоамилового спирта с т. кип. 128—132°. Фракционированная вакуумная перегонка остатка дала 55,6 *г* (55%) 1-изоамоксициклогексена с т. кип. 95—98° (10 *мм*).

ВЫВОДЫ

1. Разработан метод синтеза 1-алкоксициклогексенов, основанный на катализируемой H_3PO_4 реакции циклогексанона с тетраалкоксисиланами.
2. Синтезировано и описано пять соединений этого типа.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
9.V.1960

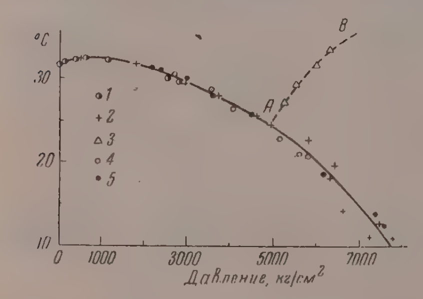
ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Арбузов и Б. М. Михайлова, Ж. общ. химии **6**, 390 (1936); ср. А. Е. Арбузов, Ж. русск. физ.-хим. о-ва **40**, 637 (1908).
2. M. Mousseron, R. Jacquier, Bull. Soc. chim. France **1950**, 698.
3. C. L. Stevens, J. Tazuma, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 715 (1954).
4. H. Wieland, P. Garbsch, Ber. **59**, 2490 (1926).
5. А. Иоаннисян и Е. Акунян, Изв. Ереван. гос. ун-та, № 5, 245 (1930).
6. A. Gerecs, J. Collonitsch, Acta chim. Acad. Scient. Hung. **1**, 281 (1951).
7. A. J. Birch, J. Chem. Soc. **1947**, 102, 1642.
8. М. Г. Воронков, Ж. общ. химии **29**, 907 (1959).
9. А. Вайсбергер и др., Органические растворители, ИЛ, М., 1958, стр. 93, 95, 131.
10. А. Н. Лазарев и М. Г. Воронков, Оптика и спектроскопия **4**, 180 (1958).

П. А. КРЮКОВ и В. И. МАНИХИН

О ХАРАКТЕРЕ ПЛАВЛЕНИЯ ГЛАУБЕРОВОЙ СОЛИ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Влияние давления на условия плавления глауберовой соли представляет интерес с точки зрения определения областей устойчивости как этой соли, так и тенардита в земной коре. Тамманом [1, 2] и рядом других авторов [3—5] исследовалось влияние давления на температуру плавления глауберовой соли (фиг. 1). При этом делалось допущение, что в области высоких давлений сохраняется инконгруентный характер плавления, свойственный этой соли при обычном давлении. Только Геллер [4] допускал возможность



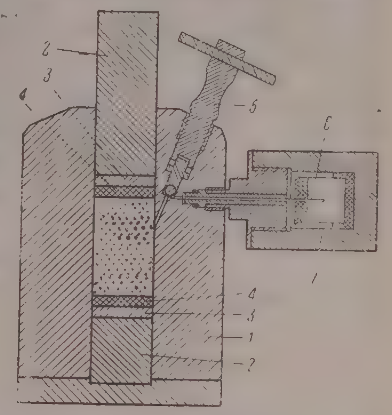
Фиг. 1. Зависимость температуры плавления глауберовой соли от давления

Данные: *1* — Таммана [1]; *2* — Таммана и Зибеля [2]; *3* — Геллера [4]; *4* — Адамса и Джибсона [5]; *5* — Крюкова и Манихина

изменения характера плавления, найдя, что при высоких давлениях кривая плавления дает излом *A*—*B* (фиг. 1). Однако его опыты проводились в особых условиях (давление передавалось через глину) с чем, по мнению Таммана [2], связан аномальный ход кривой.

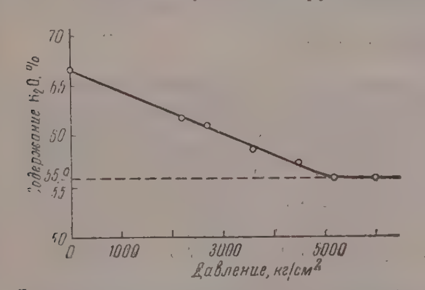
Нами была также предварительно исследована зависимость температуры плавления от давления в области до 8000 *кг/см²*. Соль подвергалась давлению в приборе, обычно применяемом нами для отпрессовывания растворов из горных пород [6]. Для термостатирования прибор помещался в бак, через который циркулировала вода, подаваемая от термостата ТС-15. Прибор вместе с баком устанавливался между площадками 60-тонного гидравлического пресса. После установления заданной температуры постепенно повы-

шалось давление, контролируемое по образцовому манометру, до тех пор пока не наступало плавление соли, причем часть расплава выбрасывалась через имеющееся в приборе выпускное отверстие и давление в рабочей жидкости пресса резко падало. Полученные данные нанесены на той же фиг. 1 (черные кружки). Хотя они укладываются в ход кривой, построенной по данным Таммана и других авторов (за исключение ветви кривой Геллера), мы не приняли это за доказательство сохранения инконгруентного характера плавления во всем интервале применявшихся давлений. Этот вопрос мы сочли необходимым выяснить путем прямых опытов на основании анализа расплавов, получающихся из глауберовой соли при высоких давлениях. Плавление соли и отбор пробы жидкой фазы производились в приборе, изображенном на фиг. 2. Основные части этого прибора — цилиндр высокого давления, выпускной вентиль с шариковым клапаном и приемная камера. Термостатирование прибора осуществлялось так же, как было описано выше. Для каждого опыта давление и температура устанавливались, исходя из предварительно найденной зависимости между ними (фиг. 1), с превышением температуры над равновесной на 0,1—0,2°, и поддерживались постоянными в течение 1 часа, чтобы в случае инконгруентного плавления, образовавшийся безводный сульфат натрия мог осесть. После этого открывался вентиль высокого давления, причем проба раствора из верхней части камеры выбрасывалась через иглу в стеклянный приемник, где расплав мгновенно закристаллизовывался, если заданное давление было достаточно высоким. Содержание воды в отобранной пробе определялось высушиванием при 110°.



Фиг. 2. Прибор для исследования плавления кристаллогидратов при высоких давлениях:

1 — цилиндр (сталь 2Х-13); *2* — поршни (ШХ-15); *3* — эбонитовая прокладка; *4* — резиновая прокладка; *5* — вентиль; *6* — игла; *7* — приемник



Фиг. 3. Содержание воды в расплаве в зависимости от давления

Результаты показывают (фиг. 3), что содержание воды в расплаве при давлениях меньших 5000 *кг/см²*, превышает содержание воды в глауберовой соли (55,9%), что свидетельствует об инконгруентном характере плавления в этой области. Однако с увеличением давления состава расплава все больше приближается к составу глауберовой соли и при давлениях, превышающих 5000 *кг/см²* совпадает с ним. Очевидно, это происходит потому, что растворимость безводного сульфата натрия возрастает с увеличением давления и его концентрация в растворе достигает, наконец, предельного соотношения, отвечающего десятиводному гидрату.

ВЫВОДЫ

1. Сконструирован прибор, позволяющий исследовать характер плавления кристаллогидратов при высоких давлениях.

2. При давлениях, превышающих 5000 *кг/см²*, плавление глауберовой соли происходит конгруентно, в связи с увеличением растворимости безводного сульфата натрия с повышением давления.

Гидрохимический институт
Академии наук СССР

Поступило
9.V.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Tamman, Z. phys. Chem. **64**, 818 (1903).
2. G. Tamman, Z. anorgan. und allgem. Chem. **179**, 186 (1929).
3. E. A. Block, Z. phys. Chem. **82**, 403 (1913).
4. A. Geller, Z. Kristallographie **60**, 415 (1924).
5. Справочник для геологов по физическим константам, ИЛ, М., 1949, стр. 184.
6. П. А. Крюков, Тр. Лаборатории гидрогеологических проблем АН СССР **16**, 115 (1959).

Л. И. ЗАХАРКИН

ВОССТАНОВЛЕНИЕ АЛКИЛХЛОРСИЛАНОВ ГИДРИДОМ НАТРИЯ В ПРИСУТСТВИИ ТРИЭТИЛАЛЮМИНИЯ

Для восстановления алкил(арил)хлорсиланов в лабораторной практике широко используется алюмогидрид лития. В ряде работ [1—3] были сделаны попытки применить для восстановления Si — Cl в Si — H дешевый гидрид натрия, однако они не дали положительных результатов. В последнее время было найдено [4], что восстановление алкилхлорсиланов гидридом натрия может быть успешно проведено при пропускании паров алкилхлорсилана через суспензию тонкоизмельченного гидрида натрия при 250°. При более низкой температуре, например при 200°, реакция проходит плохо. Мы в настоящей работе нашли, что если к суспензии гидрида натрия в ароматическом углеводороде (бензол, толуол, ксилол и т. п.) добавить небольшое количество триэтилалюминия, то восстановление хлорсиланов проходит легко при температуре 60—80°. Роль триэтилалюминия при этой реакции состоит в следующем. Из-за малой реакционной способности относительно хлорсиланов при этих температурах триэтилалюминий в первую очередь взаимодействует с гидридом натрия с образованием комплекса $NaAl(C_2H_5)_3H$, который растворим в углеводороде:

$$(C_2H_5)_3Al + NaH \rightarrow NaAl(C_2H_5)_3H$$

Этот комплекс является восстановителем и превращает Si—Cl в Si—H по следующей схеме:

$$NaAl(C_2H_5)H + \diagdown\!\!-\!Si\!-\!Cl\!\!\diagup \rightarrow \diagdown\!\!-\!SiH\!\!\diagup + (C_2H_5)_3Al + NaCl$$

Освобождающийся при этом триэтилалюминий реагирует с новой порцией гидрида натрия, переводя его в виде комплекса в раствор и т. д. Восстановление проводится таким образом, чтобы в реакционной смеси все время находился комплекс $NaAl(C_2H_5)_3H$. Этим способом нами были восстановлены триметилхлорсилан, диметилдихлорсилан, диэтилдихлорсилан, метилтрихлорсилан, метилбутилдихлорсилан, фенилтрихлорсилан, фенилметилдихлорсилан и γ-фенилпропилтрихлорсилан.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Восстановление триметилхлорсилана. К суспензии 12 *г* тонкоизмельченного гидрида натрия в 60 *мл* толуола прибавлено 5 *мл* триэтилалюминия, и смесь при перемешивании нагрета при 80° в течение 10 мин. При этой температуре постепенно прибавлено 42 *г* триметилхлорсилана. Образовавшийся при восстановлении триметилсилан собран в охлаждаемом приемнике. При перегонке получено 24,4 *г* (89% от теорет.) триметилсилана с т. кип. 6—7°.

Восстановление диметилдихлорсилана. К суспензии 10 *г* гидрида натрия в 60 *мл* толуола прибавлено 6 *мл* триэтилалюминия. Восстановление 20 *г* диметилдихлорсилана проведено аналогично предыдущему опыту. Получено 7,8 *г* (84% от теорет.) диметилсилана с т. кип. —20÷18°.

Восстановление диэтилдихлорсилана. К суспензии 18 *г* гидрида натрия в 60 *мл* ксилола и 5 *мл* триэтилалюминия прибавлено 40 *г* диэтилдихлорсилана при 85—90°. Образовывающийся при восстановлении диэтилсилан отгонялся из реакционной массы. После перегонки получено 20,4 *г* (92% от теорет.) диэтилсилана с т. кип. 56—57°; n^{20} 1,3924.

Восстановление метил-н.бутилдихлорсилана. К 15 *г* гидрида натрия в 60 *мл* ксилола и 6 *мл* триэтилалюминия постепенно прибавлено 38 *г* метилбутилдихлорсилана при 85—90°. После окончания восстановления продукт отогнан из реакционной колбы вместе с небольшим количеством ксилола. При перегонке на колонке получено 18,6 *г* (82% от теорет.) метил-н.бутилсилана с т. кип. 81—82°; n_D^{20} 1,3996; d_4^{20} 0,6992. Найдено: С 58,91; 58,94; Н 13,75; 13,70; Si 27,40; 27,28%. $C_5H_{14}Si$. Вычислено: С 58,76; Н 13,61; Si 27,42%.

Восстановление метилтрихлорсилана. К 22 *г* гидрида натрия в 90 *мл* толуола и 6 *мл* триэтилалюминия постепенно прибавлено 25 *г* метилтрихлорсилана при 80—85°. Образовавшийся при восстановлении метилсилан собран в охлаждаемую ловушку. Получено 5,4 *г* (72% от теорет.) метилсилана.

Восстановление фенилметилдихлорсилана. К 9 *г* гидрида натрия в 50 *мл* бензола и 5 *мл* триэтилалюминия постепенно прибавлено 27 *г* фенилметилдихлорсилана при 70—75°. После окончания восстановления все летучие продукты отогнаны из реакционной массы (в конце в вакууме). При перегонке на колонке получено 12,2 *г* (71% от теорет.) фенилметилсилана с т. кип. 46—47° (20 *мм*); 139,5—140° (760); n_D^{20} 1,5058; d_4^{20} 0,8895. Найдено: С 68,61; 68,64; Н 8,24; 8,30; Si 23,21; 23,23%. $C_7H_{10}Si$. Вычислено %: С 68,79; Н 8,19; Si 23,01%.

Восстановление фенилтрихлорсилана. К 8 *г* гидрида натрия в 40 *мл* бензола и 5 *мл* триэтилалюминия при 70—75° прибавлено 15,5 *г* фенилтрихлорсилана. После охлаждения реакционная масса осторожно вылита в ледяную подкисленную воду. Бензольный

раствор промыт водой и высушен над хлористым кальцием. При перегонке на колонке получено 5,8 *г* (74% от теорет.) фенилсилана с т. кип. 60—62° (100 *мм*); n_D^{20} 1,5111; d_4^{20} 0,8817.

Восстановление γ-фенилпропилтрихлорсилана. К 18 *г* гидрида натрия в 55 *мл* толуола и 6 *мл* триэтилалюминия постепенно прибавлено 47,5 *г* γ-фенилпропилтрихлорсилана при 85—90°. Затем из реакционной массы все летучие продукты отогнаны в вакууме. При перегонке в вакууме получено 23 *г* (82% от теорет.) γ-фенилпропилсилана с т. кип. 76,5—77° (8 *мм*); n_D^{20} 1,5051; d_4^{20} 0,8790. Найдено: С 72,09; 72,04; Н 9,44; 9,48%. $C_9H_{14}Si$. Вычислено: С 71,94; Н 9,32%.

ВЫВОДЫ

Алкил (и арил) хлорсиланы легко восстанавливаются гидридом натрия в среде углеводорода в присутствии небольшого количества триэтилалюминия.

Институт элементоорганических соединений Академии наук СССР

Поступило 14.V.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Finholt, A. Bond, K. Wilzbach, H. Schlesinger, J. Amer. Chem. Soc. 69, 2694 (1947).
2. E. Kipping, J. Short, J. Chem. Soc. **1930**, 1029.
3. O. Ruff, K. Albert, Ber. **38**, 2222 (1905).
4. A. Gilbert, G. Cooper, R. Shade, Industr. and Engng. Chem. **51**, 665 (1959).

Л. И. ЗАХАРКИН и В. В. ГАВРИЛЕНКО

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАТРИЙДИИЗОБУТИЛАЛЮМИНИЙДИГИДРИДА В КАЧЕСТВЕ ВОССТАНОВИТЕЛЯ

В настоящей работе мы сообщаем о возможности использования комплексов диалкилалюминийгидридов с гидридом натрия $NaAlR_2H_2$ в качестве восстановителей различных функциональных групп в органических соединениях на примере $NaAl(i\text{-}S_4H_9)_2H_2$. Такие комплексы обладают значительной растворимостью в ряде органических растворителей и имеют бо́льший восстановительный эквивалент, чем соответствующие диалкилалюминийгидриды. Натрийдиизобутилалюминийдигидрид легко получается при взаимодействии гидрида натрия с диизобутилалюминийгидридом в растворе бензола или толуола при 80—100°.

$$NaH + (i\text{-}C_4H_9)_2AlH \rightarrow NaAl(i\text{-}C_4H_9)_2H_2$$

Этот комплекс представляет собой кристаллическое соединение, хорошо растворимое в эфире, тетрагидрофуране, бензоле, толуоле и незначительно растворимое в петролейном эфире. На воздухе легко окисляется. Растворимость $NaAl(i\text{-}C_4H_9)_2H_2$ в неэфирных средах позволяет применять его в качестве восстановителя, где использование эфира нежелательно или невозможно.

Нами были восстановлены метилбензоат, метиловый эфир δ-хлорвалериановой кислоты, бензальдегид, коричный альдегид, ацетофенон, фенилацетон и циклогексанон до соответствующих спиртов по схемам

$$R{-}COOR' + NaAl(i\text{-}C_4H_9)_2H_2 \rightarrow \left[\begin{matrix}RCH_2O \\ R'O\end{matrix}\!\!>\!Al(i\text{-}C_4H_9)_2\right]Na \xrightarrow{H_2O} RCH_2OH$$

$$2RR'CO + NaAl(i\text{-}C_4H_9)_2H_2 \rightarrow [(RR'CHO)_2Al(i\text{-}C_4H_9)_2]\,Na \xrightarrow{H_2O} 2RR'CHOH$$

Выходы спиртов составляют 80—95% от теорет. Восстановление бензонитрила в зависимости от условий проходит до альдегида или амина

$$2\,C_6H_5CN + NaAl(i\text{-}C_4H_9)_2H_2 \xrightarrow[H_2O]{} 2\,C_6H_5CHO$$

$$C_6H_5CN + NaAl(i\text{-}C_4H_9)_2H_2 \xrightarrow[H_2O]{} C_6H_5CH_2NH_2$$

Восстановлением диметиламида каприловой кислоты дигидридом в растворе бензола получен с высоким выходом диметилоктиламин.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение натрийдиизобутилалюминийдигидрида и восстановление при помощи его различных функциональных групп в органических соединениях проводились в инертной атмосфере (азот) и в приборе, состоящем из четырехгорлой колбы с мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой и термометром.

Получение натрийдиизобутилалюминийдигидрида. К 13,6 *г* гидрида натрия, суспендированного в 180 *мл* бензола (или толуола), в атмосфере азота добавлено 63,0 *г* диизобутилалюминийгидрида. Реакционная смесь при перемешивании нагрета до 80—100° в течение 2—3 час. В образовавшуюся густую, гелеобразную массу добавлено после охлаждения 100 *мл* эфира, и мутный раствор оставлен на ночь. Осветленный раствор осторожно слит с осадка непрореагировавшего NaH, и растворитель отогнан в вакууме Выпавший дигидрид суспендирован в гексане, отфильтрован и высушен в вакууме. Получено 65 *г* (88% от теорет.) натрийдиизобутилалюминийдигидрида, идентичного с описанным ранее [1]. Натрийдиизобутилалюминийдигидрид хорошо растворим в эфире, тетрагидрофуране, хуже — в бензоле и толуоле и плохо — в гексане,

Восстановление метилбензоата. К 8 *г* дигидрида в 40 *мл* эфира при перемешивании добавлено 5,8 *г* метилбензоата при кипении эфира за счет тепла реакции. Реакционная смесь прогрета еще в течение часа и осторожно вылита на лед с серной кислотой. Продукт разложения экстрагирован эфиром и высушен над Na_2SO_4. После удаления эфира получено 4,1 *г* бензилового спирта с т. кип. 92—93° (10 *мм*); n_D^{20} 1,5406; d_4^{20}1,0444.

Восстановление метилового эфира δ-хлорвалериановой кислоты. Аналогично из 6 *г* метилового эфира δ-хлорвалериановой кислоты и 7,6 *г* дигидрида в 40 *мл* эфира получено 4,2 *г* (87% от теорет.) δ-хлорамилового спирта с т. кип. 101° (18 *мм*); n_D^{20}1,4548; d_4^{20}1,0436; найдено *MR* 31,86; вычислено *MR* 31,68. Фенилуретан имеет т. пл. 58° (из гексана). Найдено: С 60,00; 60,30; Н 6,52; 6,68%. $C_{12}H_{16}NO_2Cl$. Вычислено: С 59,62; Н 6,67%.

Восстановление бензальдегида. Из 10 *г* бензальдегида и 8,6 *г* дигидрида в 40 *мл* эфира получено 9,2 *г* бензилового спирта; выход 90% от теорет.

Восстановление коричного альдегида. Аналогично, из 6 *г* коричного альдегида в 10 *мл* эфира и 4,3 *г* дигидрида в 30 *мл* эфира получено 5 *г* коричного спирта (82% от теорет.), т. пл. 32°.

Восстановление ацетофеноа. Из 6,8 *г* ацетофенона в 10 *мл* эфира и 6 *г* дигидрида в 30 *мл* эфира получено 5,6 *г* (81% от теорет.) α-фенилэтилового спирта т. кип. 83—84° (8 *мм*); n_D^{20}1,5270; d_4^{20}0,9989. Литературные данные [2]: α-фенилэтиловый спирт; т. кип. 90° (15 *мм*); n_D^{15}1,526; d_4^{15}1,008.

Восстановление фенилацетона. Из 10 *г* фенилацетона в 10 *мл* эфира и 7,6 *г* дигидрида в 40 *мл* эфира получено 9 *г* (90% от теорет.) 1-фенилпропан-2-ола с т. кип. 103° (12 *мм*); n_D^{20}1,5226; d_4^{20}0,9981. Литературные данные [3]: 1-фенилпропан-2-ол, т. кип. 101—102° (11 *мм*); $n_D^{14,5}$1,5243; $d_4^{14,5}$0,9988.

Восстановление циклогексанона. Из 5,5 *г* циклогексанона в 10 *мл* эфира и 5,4 дигидрида в 27 *мл* эфира получено 4,6 *г* (82% от теорет.) циклогексанола, т. кип. 63—64° (13 *мм*); n_D^{23}1,4636; d_4^{20}0,9618.

Восстановление бензонитрила до амина. 3,7 *г* бензонитрила в 10 *мл* эфира добавлено к эфирному раствору 7,5 *г* дигидрида в 75 *мл* эфира, и содержимое колбы прогрето 4 часа при кипении эфира. Продукт реакции разложен 10%-ным раствором H_2SO_4. Кислый водный раствор промыт эфиром и обработан щелочью (NaOH) до растворения гидроокиси алюминия. Выделившийся амин экстрагирован эфиром и высушен над поташом. Получено после отгонки эфира 3,1 *г* (81% от теорет.) бензиламина с т. кип. 96° (14 *мм*); n_D^{20}1,5448; d_4^{20}0,9831. Литературные данные для бензиламина [4]: т. кип. 90° (12 *мм*); $n_D^{19,5}$1,54406; $d_4^{19,5}$0,9827.

Восстановление бензонитрила до альдегида. К 5 *г* бензонитрила в 10 *мл* эфира прибавлено 4,4 *г* дигидрида в 30 *мл* эфира, и смесь прогрета при кипении эфира один час. После обычной обработки выделено 4,1 *г* бензальдегида (80% от теорет.), т. кип. 75—76° (18 *мм*); n_D^{20}1,5445; d_4^{20}1,0526; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 237°.

Восстановление диметиламида каприловой кислоты. 3 *г* диметиламида каприловой кислоты в 10 *мл* бензола прибавлено к 3,3 *г* дигидрида в 30 *мл* бензола. Температура за счет тепла реакции поднялась до 70° и поддерживалась при кипении бензола еще в течение одного часа. Реакционная смесь разложена 10% H_2SO_4. Кислый водный раствор обработан щелочью (NaOH), и выделившийся амин экстрагирован эфиром. Получено после удаления эфира 2,3 *г* диметилоктиламина. Выход 83,5% от теорет., т. кип. 75—76° (10 *мм*); n_D^{20}1,4264; d_0^{24}0,7688; найдено *MR* 52,46; вычислено *MR* 52,32; пикрат, т. пл. 64°.

Литературные данные [5]: пикрат диметилоктиламина, т. пл. 62—65°.

ВЫВОДЫ

Натрийдиизобутилалюминийдигидрид может быть применен для восстановления различных функциональных групп в органических соединениях. При этом используются оба эквивалента водорода комплекса.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
14.V.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. H. E. Podall, H. E. Petree, J. R. Zietz, J. Organ. Chem. **24**, 1222 (1959).
2. G. Vavon, Anal. Chim. (9), **1**, 184; Compt. rend. **155**, 287.
3. K. Auwers, O. Jordan, Biochem. Z. **144**, 41.
4. J. W. Brühl, Z. phys. Chem. **16**, 216.
5. V. Braun, Liebigs Ann. Chem. **382**, 25 (1911).

Б. М. МИХАЙЛОВ и Т. К. КОЗМИНСКАЯ

СИНТЕЗ В-ТРИАЛКИЛБОРАЗОЛОВ ИЗ ЭФИРОВ АЛКИЛТИОБОРНЫХ КИСЛОТ

Недавно нами было найдено, что при действии аммиака на ди-н.бутиловый эфир изоамилтиоборной кислоты с высоким выходом получается В-триизоамилборазол [1]. Дальнейшее исследование показало, что в реакцию с аммиаком вступают также и н.бутиловые эфиры других алкилтиоборных кислот. Реакция протекает при комнатной температуре и приводит к получению В-триалкилборазолов (I) с выходом 80—86%

$$3RB(SC_4H_9\text{-}n)_2 + 3NH_3 \rightarrow \begin{array}{c} R \\ B \\ HN \quad\; NH \\ | \qquad\quad | \\ RB \quad\;\; BR \\ N \\ H \end{array} \text{(I)} + 6\,n\text{-}C_4H_9SH$$

$$R - i\text{-}C_3H_7,\ n\text{-}C_3H_7,\ n\text{-}C_4H_9.$$

Механизм реакции сводится к образованию на первой стадии аминотиоэфира (II)

$$RB(SC_4H_9\text{-}n)_2 + NH_3 \rightarrow \underset{\text{(II)}}{RB\begin{cases} SC_4H_9\text{-}n \\ NH_2 \end{cases}} + n\text{-}C_4H_9SH,$$

который затем, по-видимому, конденсируется в боразол по следующей схеме:

$$2RB\begin{cases} SC_4H_9\text{-}n \\ NH_2 \end{cases} \xrightarrow{-C_4H_9SH} \begin{matrix} R \\ NH_2 \end{matrix}\!\!>\!B{-}NH{-}B\!<\!\begin{matrix} R \\ SC_4H_9\text{-}n \end{matrix} \xrightarrow[-C_4H_9SH]{RBSC_4H_9(NH_2)}$$

$$\rightarrow \begin{matrix} R \\ NH_2 \end{matrix}\!\!>\!B{-}NH{-}B{\cdot}R \;\big|\; NH{-}B\!\begin{matrix} \\ \end{matrix}(C_4H_9S)(R) \xrightarrow{-C_4H_9SH} \text{(I)}$$

Исходные ди-н.бутиловые эфиры н.пропил и н.бутилтиоборных кислот были синтезированы действием н.бутилмеркаптана на соответствующие алкилбордибромиды [1]. Ди-н.бутиловый эфир изопропилтиоборной кислоты был получен нами впервые также действием

н.бутилмеркаптана на изопропилбордибромид, синтезированный из ангидрида изопропилборной кислоты и трехбромистого бора по ранее описанному методу [2]. В-триалкильные производные боразола — В-триметилборазол [3] и В-триэтилборазол [1] — получались ранее нагреванием в автоклаве соответствующих бортриалкилов с аммиаком при 330—450°.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции с борорганическими соединениями производились в атмосфере сухого азота.

Изопропилбордибромид. Из 16 *г* ангидрида изопропилборной кислоты и 38,2 *г* трехбромистого брома по ранее описанному методу [2] было получено 28,5 *г* (58,3%) изопропилбордибромида с т. кип. 109—113°. После повторной перегонки вещество имело т. кип. 112—113°, d_4^{20},624; n_D^{20}1,4676. Найдено: В 5,05; 4,99; Br 73,71; 73,63%. $C_3H_7BBr_2$. Вычислено: В 5,07; Br 74,78%.

Ди-н.бутиловый эфир изопропилтиоборной кислоты. После 12-часового кипячения с обратным холодильником смеси 21,8 *г* изопропилбордибромида и 23,4 *г* н.бутилмеркаптана было получено 18,42 *г* (78%) ди-н.бутилового эфира изопропилтиоборной кислоты с т. кип. 128,5—129° (7 *мм*); d_4^{20}0,9079; n_D^{20}1,4940.

Найдено: С 56,99; 57,03; Н 10,58; 10,73%. $C_{11}H_{25}BS_2$. Вычислено: С 56,88; Н 10,85%.

В-триизопропилборазол. В ди-н.бутиловый эфир изопропилтиоборной кислоты (17 *г*) при комнатной температуре в течение 40 мин. пропускался ток сухого аммиака. Наблюдалось небольшое разогревание реакционной смеси. После отгонки в вакууме н.бутилмеркаптана (11,65 *г*) и перегонки остатка было получено 4,12 *г* (82,4%) В-триизопропилборазола с т. кип. 87,5—88° (7 *мм*); d_4^{20}0,8453; n_D^{20}1,4478. Найдено: С 52,42; 52,49; Н 11,55; 11,75; В 15,61; 15,54. $C_9H_{24}B_3N_3$. Вычислено: С 52,27; Н 11,70; В 15,70%.

В-три-н.пропилборазол. В аналогичных условиях из 14,5 *г* ди-н.бутилового эфира н.пропилтиоборной кислоты было получено 3,7 *г* (86%) три-н.пропилборазола с т. кип. 106,5°; (6 *мм*); d_4^{20}0,8493; n_D^{20}1,4500. Найдено: С 52,41; 52,34; Н 11,74; 11,84; В 15,59; 15,20%. $C_9H_{24}B_3N_3$. Вычислено: С 52,27; Н 11,70; В 15,70%. В опыте получено 9,5 *г* н.бутилмеркаптана.

В-три-н.бутилборазол. При пропускании в течение 40 мин. сухого аммиака через 14,8 *г* ди-н.бутилового эфира н.бутилтиоборной кислоты было получено 8,3 *г* н.бутилмеркаптана и 4,0 *г* (80,3%) В-три-н.бутилборазола с т. кип. 135,5° (4 *мм*); d_4^{20}0,8506; n_D^{20} 1,4540. Найдено: С 57,89; 57,80; Н 11,91; 11,93; В 13,35; 13,14%. $C_{12}H_{30}B_3N_3$. Вычислено С 57,91; Н 12,14; В 13,05%.

ВЫВОДЫ

При действии аммиака на эфиры алкилтиоборных кислот гладко получаются В-триалкилборазолы.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
16.V.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. М. Михайлов, Т. К. Козминская, В. А. Дорохов и Н. С. Федотов, Докл. АН СССР **127**, 1023 (1959).
2. Б. М. Михайлов и Т. К. Козминская, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 1866.
3. E. Wiberg, K. Hertwig, A. Bolz, Z. anorgan. chem. **256**, 177 (1948).
4. А. Ф. Жигач, Е. Б. Казакова и Е. С. Кронгауз, Докл. АН СССР **111**, 1029 (1956).

В. И. ИВАНОВ, И. Н. ЕРМОЛЕНКО, С. С. ГУСЕВ,
Н. Я. ЛЕНШИНА и В. С. ИВАНОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИАЛЬДЕГИДЦЕЛЛЮЛОЗ МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ

Действием перйодата натрия на целлюлозу получают диальдегидцеллюлозу [1], включающую структуру [I].

(I)

Было показано [2], что в спектрах поглощения диальдегидцеллюлоз отсутствует полоса в области 5,8 μ, характерная для связи C=O, откуда следует, что свободные альдегидные группы в структуре (I) отсутствуют. В связи с этим в литературе [2—6] было высказано предположение, что альдегидные группы в полиальдегидах находятся в связанном состоянии в виде структур (II), (III), (IV), (V) и (VI).

(II) (IV)

(III) (V) (VI)

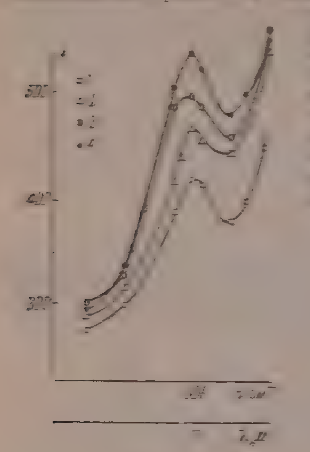
Как видно из рассмотрения структур (III), (IV) и (VI), состояние альдегидных групп в них различно. Это подтверждается неодинаковой скоростью окисления альдегидных групп в положении 2 и 3 хлоритом натрия [7], а также их способностью реагировать только с одним молем фенилгидразина [8]. В изученных спектрах диальдегидцеллюлоз мы наблюдали поглощение в области 11 μ (910 $см^{-1}$) [9]. Интенсивность этого поглощения увеличивалась при окислении целлюлозы перйодатом натрия в условиях получения диальдегидцеллюлоз и уменьшалась по мере окисления этих групп хлоритом натрия. Соответственно этому эффекту появляется и увеличивает свою интенсивность полоса C=O при 5,8 μ (1740 $см^{-1}$), относящаяся к возникающим карбоксильным группам.

Как нами было показано в этой же работе, поглощение в области 11 μ не относится к карбоксильным группам: спектры дикарбоксилцеллюлозы имеют в этой области полосы поглощения значительно меньшей интенсивности, чем спектры диальдегидцеллюлоз, а монокарбоксицеллюлоза в рассматриваемой области вообще не поглощает. Эти данные позволили заключить, что полоса поглощения при 11 μ относится к связанным альдегидным группам и интенсивность ее увеличивается с накоплением альдегидных групп при окислении целлюлозы перйодатом натрия. Отсутствие полосы при 11 μ в спектрах поглощения низкомолекулярных модельных соединений, как хлоральгидрат $CCl_3{-}CH(OH)_2$, позволило нам предположить, что поглощение диальдегидцеллюлозой в этой области не относится к полностью гидратированным альдегидам [9, 10], а возможно обусловлено симметричным валентным колебанием гемиацетальной

[illegible]

ЭКСПЕРЕМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

[illegible] по предложенному нами методу [16]. На фиг. 1 приве[illegible]

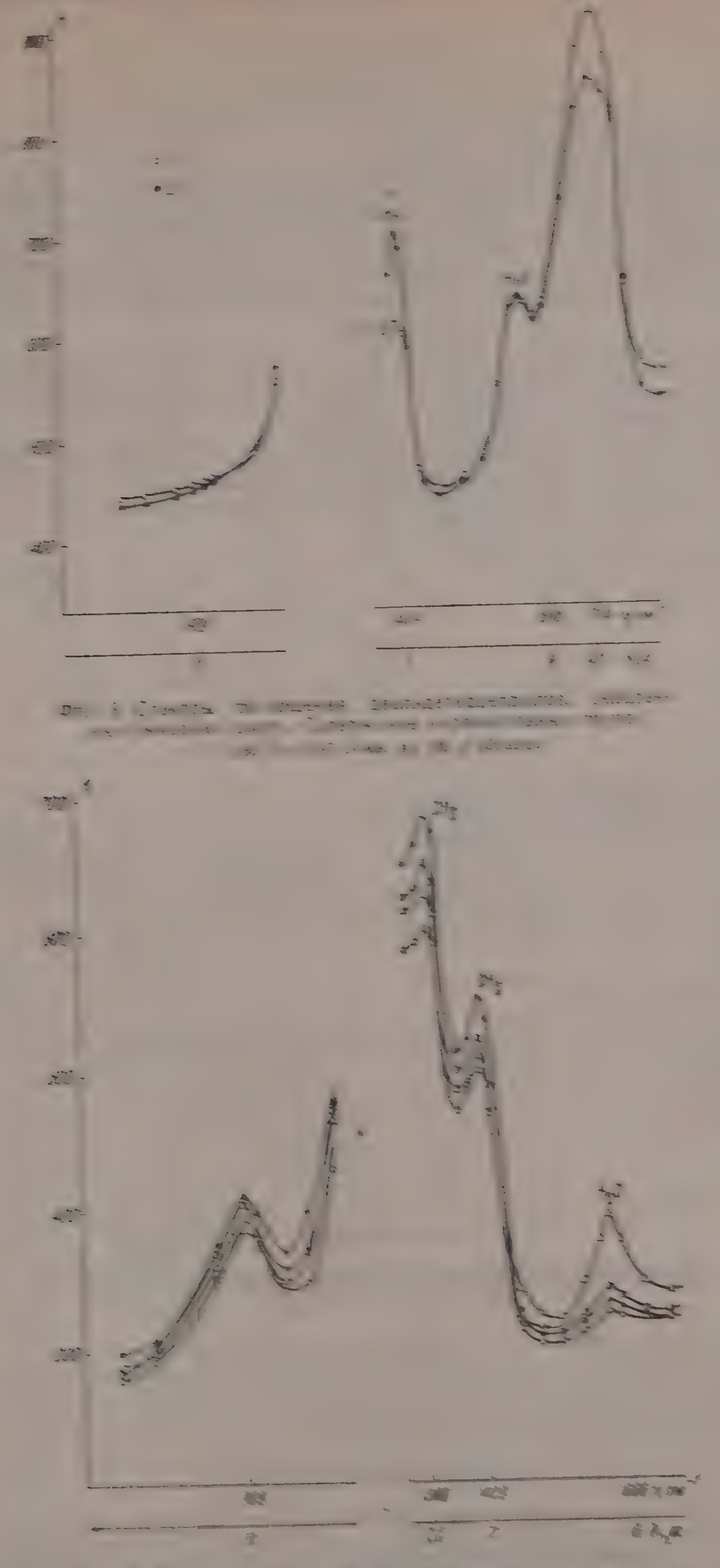


[illegible]



[illegible] групп.

1 — 0,120; 2 — [illegible]; 3 — 1,225; 4 — 1,330 г-экв на 100 г образца



тенсивности полосы при 11 μ и заметное увеличение — при 5,8 μ. Окисление же этих диальдегидцеллюлоз окислами азота сопровождается практически полным исчезновением полосы поглощения при 11 μ (фиг 3).

Спектры поглощения продуктов взаимодействия диальдегидцеллюлоз с метаноловым раствором HCl при 70° (фиг. 4) также показывают значительное падение интенсивности полосы при 11 μ с одновременным увеличением полосы поглощения, характерной для групп CH_3. Эти результаты находятся в соответствии с литературными данными [17]. Вышеприведенные данные свидетельствуют о том, что полоса поглощения при 11 μ обусловлена альдегидными группами в связанном состоянии и изменяется в результате химических превращений этих групп в процессе окисления и метилирования.

ВЫВОДЫ

1. Диальдегидцеллюлоза не поглощает в характерной для групп C = O области при 5,8 μ, что подтверждает измененное состояние альдегидных групп в этих препаратах.
2. Интенсивность поглощения при 11 μ растет с ростом числа окисленных до альдегидов глюкозных звеньев молекулы целлюлозы.
3. Интенсивность поглощения при 11 μ уменьшается с исчезновением альдегидных групп благодаря окислению последних до карбоксильных или в результате обработки диальдегидцеллюлоз в условиях метилирования гемгидроксилов.
4. Отмеченные факты позволяют отнести полосу поглощения при 11 μ к симметричным колебаниям полуацетальной связи.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Академии наук СССР

Поступило 19.V.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. C. S. Hudson, E. L. Jackson, J. Amer. Chem. Soc. **59**, 2049 (1937).
2. J. W. Rowen, F. H. Forziati, R. E. Reeves, J. Amer. Soc. **73**, 4484 (1951).
3. J. H. Mitchel, C. B. Purves, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 585 (1942).
4. R. D. Guthree, J. Hoveyman, Chem. Ind. **13**, 388 (1958).
5. T. P. Nevell, Chem. Ind. **13**, 389 (1958).
6. З. А. Роговин, Н. Н. Шорыгина, А. Г. Яшунская и М. Г. Трейвас, Ж. прикл. химии **22**, 857 (1949).
7. W. K. Wilson, A. A. Padgett, Tappi **38**, 292 (1955).
8. V. C. Barray, J. E. McCormick, P. W. D Mitchell, J. Chem. Soc. **1954**, 3692.
9. И. Н. Ермоленко, Р. Г. Жбанков, В. И. Иванов, Н. Я. Леншина и В. С. Иванова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1958**, 249.
10. Р. Г. Жбанков, Оптика и спектроскопия **4**, 318 (1958).
11. R. T. O'Connor, E. F. Dupre, D. Mitcham, Text. Res. J. **28**. 382 (1958).
12. F. H. Forziati, J. W. Rowen, E. R. Player, J. Res. Nat. Bur. Stand. **46**, 288 (1951).
13. J. I. Goldstein, J. Hamilton, R. Montgomery, F. Smith, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 6471 (1957).
14. G. F. Davidson, T. P. Nevell, J. Text. Inst. **46**, T407 (1955).
15. В. И. Иванов, Н. Я. Леншина и В. С. Иванова, Докл. АН СССР **129**, 325 (1959).
16. Р. Г. Жбанков и И. Н. Ермоленко, Изв. АН БССР, серия техн. н., № 1, 15 (1956).
17. J. I. Goldstein, F. Smith, Chem. Ind. **2**, 40 (1958).

С. Г. ЭНТЕЛИС, Г. В. КОРОВИНА и Н. М. ЧИРКОВ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ВОДЫ В СИСТЕМЕ $H_2O - H_2SO_4 - i\text{-}C_3H_7OH$

Парциальная упругость пара воды над спирто-водными растворами кислот не измерялась. Имеющиеся в литературе данные [1] относятся к общему давлению над системой $H_2O - H_2SO_4 - i\text{-}C_3H_7OH$. Между тем эта величина является важной характеристикой термодинамического состояния воды в растворе. Знание упругости пара воды над системой позволяет вычислить ее активность.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нами были измерены парциальные упругости пара воды и спирта над растворами изопропилового спирта в 68,06%-ной H_2SO_4 при 30, 40 и 50°. Методика эксперимента заключалась в следующем. В реакционную колбу объемом 500 *см*^{3} вводилась кислота нужной концентрации. Из системы откачивался воздух, и устанавливалась определен-

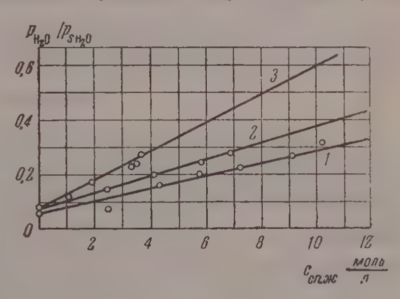
Таблица

Значения активности воды в системе $H_2O—H_2SO_4—i\text{-}C_3H_7OH—i\text{-}C_3H_7SO_4H$
(исходная концентрация H_2SO_4 $c_{H_2SO_4}$=68,06% H_2SO_4)

Температура °C	$c^*_{H_2SO_4}$ %	$c^*_{H_2SO_4}$ М/л	$c^*_{алк}$ М/л	$c^*_{сп.ж.}$ М/л	$c_{CH_2ф}^* \cdot 10^4$ М/л	$p^*_{H_2O}$ мм рт. ст.	p/p_{sH_2O}	a_{H_2O}
50	68,06	11,01	0,000	0,000	0,000	7,20	0,0778	4,319
50	66,82	10,747	0,263	1,035	0,255	10,90	0,1176	6,528
50	65,42	10,44	0,570	1,900	0,879	15,97	0,1725	9,575
50	63,20	9,93	1,080	3,326	0,949	21,9	0,2367	13,139
50	63,60	9,99	1,020	3,522	1,037	22,14	0,2392	13,278
50	63,10	9,91	1,100	3,66	1,916	25,24	0,2727	15,137
40	68,06	11,01	0,000	0,000	0,000	3,8	0,0687	3,813
40	64,10	10,133	0,877	2,456	0,248	8,21	0,1484	8,237
40	61,8т	9,578	1,432	4,043	1,705	10,99	0,1986	11,024
40	59,1	8,982	2,028	5,780	2,832	13,60	0,2458	13,644
40	57,40	8,61	2,400	6,867	3,668	15,20	0,2747	15,248
30	68,06	11,01	0,000	0,000	0,000	2,0	0.0609	3,380
30	63,40	9,962	1,048	2,518	0,445	2,45	0,0746	4,141
30	60,50	9,296	1,714	4,285	0,668	5,37	0,1635	9,076
30	58,30	8,796	2,214	5,754	2,260	6,87	0,2081	11,551
30	55,73	8,288	2,722	7,186	3,674	7,46	0,2273	12,617
30	53,80	7,89	3,120	9,100	5,393	8,77	0,2672	14,832
30	53,00	7,73	3,280	10,200	6,410	10,38	0,3162	17.552

* Равновесные концентрации компонентов смеси.

ная упругость пара воды, соответствующая концентрации взятой кислоты. Реакционная колба термостатировалась, жидкость в ней перемешивалась магнитной мешалкой. Далее при помощи ударного устройства под слоем кислоты разбивалась ампула со спиртом. Спустя некоторое время, необходимое для достижения равновесия в реакции между кислотой и спиртом, реакционная колба соединялась с большим объемом (11374,26 $см^3$), и по масляному манометру велось наблюдение за изменением давления в системе. После достижения равновесия между жидкостью и газовой фазой, о котором судили по прекращению изменения давления в системе, большой объем отъединялся от реакционной колбы. Находящаяся в большом объеме смесь паров H_2O и $i\text{-}C_3H_7OH$ вымораживалась в ловушку и анализировалась на содержание спирта. Жидкая фаза, в свою очередь, анализировалась на спирт и алкилкислоту. Анализ на алкилкислоту проводился ацидометрически [2], спирт определялся методом окислительного титрования [3]. В таблице приведены результаты опытов по определению упругости пара воды в изучаемой системе.



Фиг. 1. График для вычисления параметров m и n уравнения (2): 1 — 30°; 2 — 40°; 3 — 50°

Из таблицы видно, что упругость пара воды возрастает с ростом концентрации спирта, что говорит о росте активности воды в системе. Значения активности воды рассчитанные по уравнению

$$a_{H_2O} = 55{,}51 \frac{p_{H_2O}}{p_{s\,H_2O}}, \quad (1)$$

где p_{H_2O} и p_{sH_2O} — упругости пара воды над раствором и над чистой водой при той же температуре соответственно представлены в последнем столбце таблицы. Полученные данные хорошо описываются простой эмпирической зависимостью следующего вида:

$$a_{H_2O} = 55{,}51\, m\,(c_{сп.ж} + n) \quad (2)$$

Параметры m и n уравнения (2) были вычислены при помощи графика в координатах $p_{H_2O}/p_{sH_2H}—c_{сп.ж}$ (фиг. 1). 30° $m=2{,}19 \cdot 10^{-2}$ $л/М$; $n=2{,}783$ $М/л$, 40° $m=2{,}98 \cdot 10^{-2}$ $л/М$; $n=2{,}307$ $М/л$, 50° $m=5{,}42 \cdot 10^{-2}$ $л/М$; $n=1{,}435$ $М/л$.

Рост активности воды в системе с ростом концентрации спирта связан, по-видимому, с разрушением больших комплексов молекул воды, образованных за счет водородных связей [4—6]. В результате добавления спирта число свободных молекул воды увеличивается, что ведет к повышению активности воды.

ВЫВОДЫ

1. Измерены парциальные упругости пара воды и спирта над растворами изопропилового спирта в 68%-ной H_2SO_4 при 30, 40 и 50°.
2. Дана эмпирическая формула для вычисления активности воды в растворах i-C_3H_7OH в 68%-ной H_2SO_4 при 30, 40 и 50°.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
23.V.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. H. D. Crockford, W. Bailey, J. E. Laud, J. Alabama Acad. Sci. **21**, 2, 12 (1952).
2. R. Robey, Industr. and Engng. Chem. **33**, 1077 (1941); R. W. Schrage, E. H. Amick, Industr. and Engng. Chem. **42**, 2550 (1950).
3. H. A. Cassar, Chem. Zbl. **1927**, II, 2772.
4. R. G. Bates, G. Schwarzenbach, Helv. chim. acta, **38**, 3, 699 (1955).
5. E. A. Braude, E. S. Stern, J. Chem. Soc. **1948**, 70, 1976; Nature, **161**, 169 (1948).
6. С. Г. Энтелис, Г. В. Эпле и Н. М. Чирков, Докл. АН СССР **130**, 826 (1960).

А. В. САВИЦКИЙ и Я. К. СЫРКИН

РАВНОВЕСНЫЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ФЕРРОЦЕНА И РУТЕНОЦЕНА ЙОДОМ

С целью определения термодинамических характеристик (ΔF, ΔH и ΔS) реакций окисления ферроцена [1] и рутеноцена йодом в настоящей работе изучены спектры поглощения тройных систем Fc—J_2—C_6H_6 и Rc—J_2—C_6H_6 * в области 350—420 mμ. По мнению некоторых авторов [2], рутеноцен должен обладать повышенной устойчивостью к окислению. Однако результаты полярографического исследования [3] противоречат этому предположению, так как реакция $Fc^+ + Rc = Fc + Rc^+$ в 90%-ном спирте имеет отрицательное значение ΔF, равное —1,5 *ккал·М*$^{-1}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В опытах применялись возогнанный обычным способом йод и очищенные вакуумной возгонкой ферроцен и рутеноцен. Бензол для опытов многократно вымораживался и перегонялся. Измерения производились на приборах СФ4 и частично на СФ2М при разных температурах в стеклянной термостатированной кювете ($d=4{,}33$ *см*). Оба прибора дали совпадающие результаты.

Система Fc—J_2—C_6H_6 исследовалась уже ранее [4] Брендом и Снедденом в аналогичных условиях. Экспериментальные данные были интерпретированы в предположении, что единственным продуктом реакции является FcJ_3. Было также установлено, что при смешении гексановых растворов ферроцена и йода образуется кристаллический FcJ_5. Это дает нам основание предположить возможность существования FcJ_5 и в бензольном растворе. В настоящей работе определялись отклонения оптической плотности D от аддитивного значения D_0 при разных длинах волн. На фиг. 1 приводятся полученные на основании этих данных кривые, а также спектр поглощения $(CH_3)_3C_6H_5NJ_3$ в качестве эталона оптической плотности иона трийодида. Известно, что спектр последнего мало зависит как от растворителя [5], так и от катиона, с которым он образует ионную пару.

Для случая равновесия в реакциях

$$Fc + {}^3/_2 J_2 = FcJ_3 \quad (1)$$

$$Fc + {}^5/_2 J_2 = FcJ_5 \quad (2)$$

зависимость D—D_0 от [Fc] и [J_2] должна иметь следующий вид:

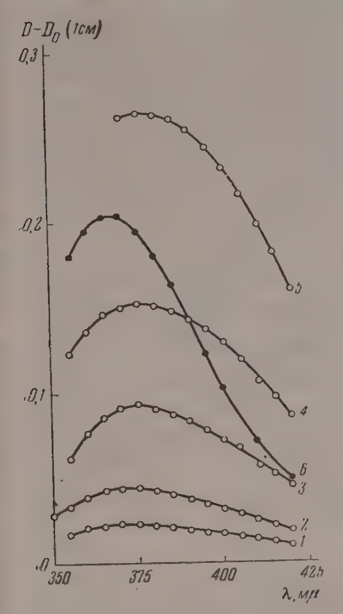
$$(D - D_0)\,[Fc]^{-1}\,[J_2]^{-3/2} = \Delta\varepsilon_{FcJ_3} K_1 + \Delta\varepsilon_{FcJ_5} K_2\,[J_2],$$

где D — оптическая плотность раствора при равновесии,

$$D_0 = \varepsilon_{Fc}\,[Fc]_0 + \varepsilon J_2\,[J_2]_0, \quad \Delta\varepsilon_{FcJ_3} = \varepsilon_{FcJ_3} - \varepsilon_{Fc} - {}^3/_2\,\varepsilon_{J_2},$$

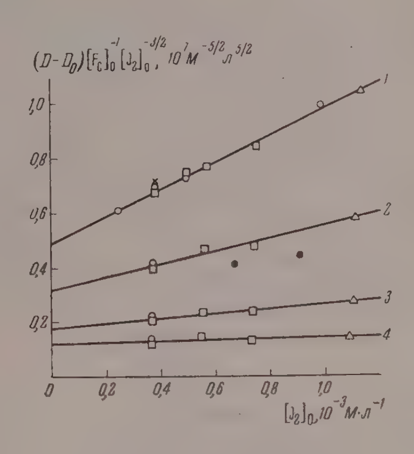
* В статье введены условные обозначения: Fc—$(C_5H_5)_2Fe$, Rc—$(C_5H_5)_2Ru$ и Mc — дициклопентадиенилметалл $(C_5H_5)_2Me$.

$\Delta\varepsilon_{FcJ_5} = \varepsilon_{FcJ_5} - \varepsilon_{Fc} - {}^5/_2\, \varepsilon_{J_2}$; K_1 и K_2 — константы равновесия, ε — молярные коэффициенты погашения. В этом уравнении концентрации [Fc] и $[J_2]$ могут быть заменены начальными, так как концентрация продукта реакции в условиях опыта очень мала [4]. Кроме того, можно принять $\Delta\varepsilon_{FcJ_3} = \varepsilon_{FcJ_3}$ и $\Delta\varepsilon_{FcJ_5} = \varepsilon_{FcJ_5}$ из-за малых значений ε_{Fc} и ε_{J_2} в исследуемом интервале длин волн. Опыт показывает (фиг. 2), что существует линейная зависимость $(D - D_0)\,[Fc]_0^{-1}\,[J_2]_0^{-3/2} = a + b\,[J_2]_0$, где a и b — эмпирические



Фиг. 1. Система ферроцен — йод — бензол при 7,5°, концентрации в 10^{-3} $M \cdot л^{-1}$:

1 — $[J_2]_0 = 0{,}38$; $[Fc]_0 = 0{,}44$; 2 — $[J_2]_0 = 0{,}88$; $[Fc]_0 = 0{,}88$; 3 — $[J_0]_2 = 0{,}56$; $[Fc]_0 = 0{,}88$; 4 — $[J_2]_0 = 0{,}75$; $[Fc]_0 = 0{,}88$; 5 — $[J_2] = 1{,}112$; $[Fc]_0 = 0{,}66$; 6 — $(CH_3)_3C_6H_5NJ_3$ в бензоле при 18° ($7{,}4 \cdot 10^{-6}$ $M \cdot л^{-1}$)



Фиг. 2. Система ферроцен — йод — бензол:

1 — 7,5°; 2 — 15,0°; 3 — 25,0°; 4 — 35,0°; $[Fc]_0$ в 10^{-3} $M \cdot л^{-1}$, 0,24 (x); 0,44 (○); 0,66 (△); 0,88 (□); ● — литературные данные [4] при 20 ± 2°

константы. Зависимость аналогичного характера наблюдается и в системе $Rc—J_2—C_6H_6$ (фиг. 3). Если предположение о протекании реакций (1) и (2) соответствует действительности, то $a = \varepsilon_{FcJ_3} K_1$ и $b = \varepsilon_{FcJ_5} K_2$. Отсюда следует, что зависимости a и b от λ при постоянной температуре должны определяться величинами ε_{FcJ_3} и ε_{FcJ_5}. Сравнение этих зависимостей со спектрами поглощения $(CH_3)_3C_6H_5NJ_3$ и $(CH_3)_3C_6H_5NJ_5$ (фиг. 4) подтверждает предположение об образовании FcJ_3 и FcJ_5.

Константы равновесия при различных температурах были найдены из соответствующих значений констант a и b. При этом коэффициенты погашения три- и пентайодидов

Таблица 1

Значения констант равновесия для реакций: $Mc + {}^3/_2\, J_2 = McJ_3$ (K_1) и $Mc + {}^5/_2\, J_2 = McJ_5$ (K_2)

Температура, °C	K_1, $M^{-3/2} \cdot л^{3/2}$		$K_2 \cdot 10^{-3}$, $M^{-5/2} \cdot л^{5/2}$	
	(Mc=Fc)	(Mc=Rc)	(Mc=Fc)	(Mc=Rc)
7,5	201	373	12,9	82
15,0	132	185	6,3	39
20,0	97	150	3,7	19
25,0	70,5	104	2,75	11,6
35,0	41	63	1,18	3,4

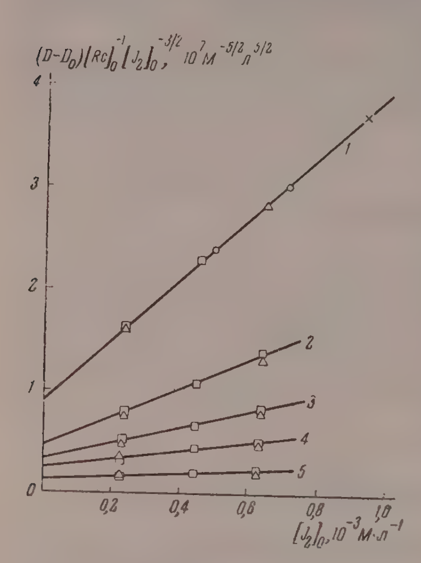
Таблица 2

Термодинамические данные для реакций в стандартных условиях (25°)

Реакция	ΔF ккал·M^{-1}	ΔH ккал·M^{-1}	ΔS энтр. ед.
$Fc + {}^3/_2\, J_2 = FcJ_3$	—2,52	—10	—25
$Rc + {}^3/_2\, J_2 = RcJ_3$	—2,75	—11,5	—30
$Fc + {}^5/_2\, J_2 = FcJ_5$	—6,05	—15	—30
$Rc + {}^5/_2\, J_2 = RcJ_5$	—6,90	—19	—41
$FcJ_3 + J_2 = FcJ_5$	—3,53	— 5	— 5
$RcJ_3 + J_2 = RcJ_5$	—4,15	—7,5	—11

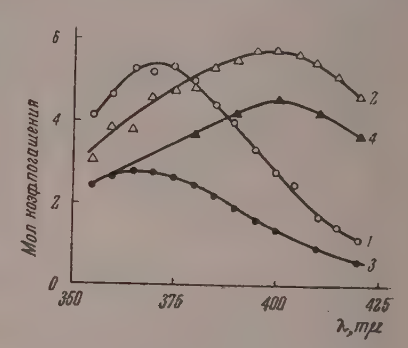
принимались равными $\varepsilon_{(CH_3)_3C_6H_5NJ_3}$ и $\varepsilon_{(CH_3)_3C_6H_5NJ_5}$. Значения K_1 и K_2 приводятся в табл. 1; значения ΔF, ΔH и ΔS — в табл. 2.

Нами было установлено, что равновесие окисления ферроцена йодом в бензоле устанавливается за $\sim$1 час при 7,5° и концентрациях реагентов $5 \cdot 10^{-4}$ $M \cdot л^{-1}$. Рутеноцен в аналогичных условиях окисляется практически мгновенно. Можно предположить, что наиболее медленной стадией реакции является перенос электрона $Mc+J_2=McJ+J$ или $Mc+2J_2=McJ_3+J$. Наблюдаемые различия в скоростях окисления ферроцена и рутеноцена находят объяснение, если считать, что энергия активации определяется величиной ΔH переноса электрона. Это значение



Фиг. 3. Система рутеноцен — йод — бензол:

1 — 7,5°; *2* — 15,0°; *3* — 20,0°; *4* — 25,0°; *5* — 35,0°; [Fc] в 10^{-3} $M \cdot л^{-1}$: 0,09 (x); 0,23 (○) 0,35 (△); 1,15 (□)



Фиг. 4. Система ферроцен — йод — бензол при 7,5°:

1 — *a* в 10^6 $M^{-5/2}л^{5/2}$; *2* — *в* в 10^9; $M^{-7/2}л^{7/2}$; *3* — $\varepsilon_{(CH_3)_3C_6H_5NJ_3}$ и *4* — $\varepsilon_{(CH_3)_3C_6H_5NJ_5}$ в 10^{-4} M^{-1} *л. см*$^{-1}$ в бензоле при 18°

для процесса $Mc+2J_2=McJ_3+J$ можно найти как сумму ΔH реакций $Mc+{}^3/_2J_2=McJ_3$ и $^1/_2J_2=J$. Расчет показывает, что перенос электрона слабо эндотермичен и что в случае рутеноцена величина ΔH на 1,5 *ккал*$\cdot M^{-1}$ меньше, чем в случае ферроцена.

На основании данных табл. 2 можно определить значение ΔH для реакции $Rc+FcJ_3=RcJ_3+Fc$ в бензоле, которое в этом случае составляет —1,5 *ккал*$\cdot M^{-1}$. Сравнительно небольшая величина ΔH указывает на близкие значения потенциалов ионизации ферроцена и рутеноцена. Это обстоятельство позволяет предположить, что потенциал ионизации рутеноцена близок к 7 eV, используя известное значение потенциала ионизации ферроцена равное 7, 05 eV [6]. Рутеноцен термодинамически устойчивее ферроцена. Известно [7], что теплоты образования по реакции $Me_{(1)}+2C_2H_{5(г)}=Me(C_2H_5)_{2(г)}$, рассчитанные из термохимических данных, равны, соответственно, 147 (Me=Fe) и 187 (Me=Ru) *ккал*$\cdot M^{-1}$. О более прочной связи металла с кольцом в молекуле рутеноцена свидетельствует исследование ИК-спектра обоих соединений [8]. На основании этих данных и близких значений потенциалов ионизации можно сделать вывод о том, что катион рутенициния термодинамически устойчивее катиона феррициния.

ВЫВОДЫ

Измерены термодинамические характеристики (ΔF, ΔH и ΔS) реакций образования три- и пентайодидов феррициния и рутенициния.

Институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

Поступило 25.V.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Савицкий и Я. К. Сыркин, Докл. АН СССР **120**, 119 (1958).
2. M. D. Rausch, E. O. Fischer, H. Grubert, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 76 (1960).
3. J. A. Page, G. Wilkinson, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 6149 (1952).
4. J. C. D. Brand, W. Snedden, Trans. Faraday Soc. **53**, 894 (1957).
5. A. I. Popov, R. F. Swensen, J. Amer. Chem. Soc. 77, 3724 (1955).
6. L. Friedman, A. P. Irsa, G. Wilkinson, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 3691 (1955).
7. E. O. Fischer, H. Grubert, Chem. Ber. **92**, 2302 (1959).
8. E. R. Lippincot, R. D. Nelson, Spectrochim acta **10**, 307 (1958).

Н. Н. СУВОРОВ, Л. В. СОКОЛОВА и Н. В. МАКАРОВ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТИЛМАГНИЙЙОДИДА С КЕТООКИСЯМИ СТЕРОИДОВ

16α-Метил-9α-фтор-Δ^1-дегидрокортизол («дексаметазон») является в настоящее время наиболее активным аналогом кортизона [1, 3]. По литературным данным, соответствующее 16β-метилпроизводное обладает аналогичной активностью [2]. В ходе наших работ по синтезу этих соединений мы изучили взаимодействие метилмагниййодида с 3-ацетатом 20-кеталя 16α,17α-оксидо-Δ^5-прегненол-3β-она-20 (I). При нагревании последнего в бензоле до 88—90° с эфиратом CH_3MgJ образуется маслообразный продукт, при омылении которого с последующим ацетилированием были выделены 2 вещества: моноацетат (II), т. пл. 150—152 и диацетат (III), т. пл. 214—216°. Моноацетат (II) при омылении дал (IV), т. пл. 238—240°. Для доказательства строения вещества (IV), которому на основании элементарного анализа, ИК-спектра и общих соображений по стереохимии раскрытия α-окисного кольца в стероидах было приписано строение 16β-метил-Δ^5-прегнендиол-3β, 17α-она-20, оно было прогидрировано с паладиевым катализатором в соответствующее производное аллопрегнана (V). Сравнение молекулярного вращения (V) $M = -82{,}93$ с молекулярным вращением известного 16α-эпимера [3] $M = +41{,}46$ говорило в пользу 16β-ориентации метильной группы. Окончательно строение (V) было доказано встречным синтезом. Известный 16β-метил-Δ^5-прегненол-3β-он-20 [4, 5] был прогидрирован с PtO_2 в соответствующий аллопродукт, превращенный через энолацетат и 17,20-окись по методу Галлахера в 16β-метилаллопрегнандиол-3β, 17α-он-20, оказавшийся идентичным с ранее полученным нами (V). Второй продукт реакции (III) при омылении дал 18-нор-17β-метил-17-изо-$\Delta^{5,13}$-прегнадиендиол-3β, 16β-он-20 (VI), строение которого также было доказано встречным синтезом [6]. Образование (VI) связано, по-видимому, с перегруппировкой Вагнера — Мейервейна [6, 7].

1) CH_3MgJ
2) 2 N H_2SO_4
3) Ac_2O

(I) → (II) + (III)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Взаимодействие метилмагниййодида с (I). Раствор 5 *г* (I) в 200 *мл* сухого бензола прикапывают при размешивании к гриньяровскому реактиву, приготовленному обычным способом из 5 *г* Mg-стружек, 50 *мл* сухого эфира и 15 *мл* йодистого метила. Реакцию ведут в течение 10 час. Выделяют маслообразный продукт реакции, который после омыления и ацетилирования дает два вещества: первое — 3-ацетат 16β-метил-Δ^5-прегнендиол-3β, 17α-она-20 (II) с т. пл. 150—152°; $[\alpha]_D^{20} = -30{,}15°$ ($c = 0{,}2$, диоксан); λ_{max} 3,01; 5,88; 5,76μ. Найдено: C 74,09; H 9,00; Ac 13,00%. $C_{24}H_{36}O_4$. Вычислено %: C 74,19; H 9,33; Ac 11,10%. Второе вещество — 3,16-диацетат 18-нор-17β-метил-17 изо-$\Delta^{5,13}$-прегнадиендиол-3β, 16β-он-20 (III) с т. пл. 214—216°; $[\alpha]_D^{20} = -15{,}6°$ ($c = 1$, хлороформ); λ_{max} 5,72; 5,75; 5,92μ. Найдено: C 72,24: H 8,25; Ac 20,30%. $C_{24}H_{34}O_5$. Вычислено: C 72,40; H 8,30; Ac 19,98%.

Омыление (II) и (III), получение (IV) и (VI). При омылении ацетата (II) и диацетата (III) кислотным способом получают соответственно 16β-метил-Δ^5-прегнендиол-3β, 17α-он-20 (IV) с т. пл. 238—240°; $[\alpha]_D^{20} = -42{,}0°$ ($c = 0{,}2$, диоксан); λ_{max} 3,00; 2,98; 5,92μ. Найдено: C 76,10; H 9,68%. $C_{22}H_{34}O_3$. Вычислено: C 76,25; H 9,89% и 18-нор-17β-метил-17-изо-$\Delta^{5,13}$-прегнадиендиол-3β, 16β-он-20 (VI) с т. пл. 188—190°; $[\alpha]_D^{20} = -128{,}25°$ ($c = 1{,}0$, хлороформ); λ_{max} 2,94; 3,04; 5,90μ. Найдено: C 76,32; H 9,42%. $C_{21}H_{30}O_3$. Вычислено: В 76,35; H 9,10%.

Гидрирование (IV). Растворяют 0,4 *г* (IV) в 20 *мл* диоксана и 20 *мл* ледяной уксусной кислоты. Гидрируют над 0,05 *г* $Pd/CaCO_3$ в течение 1,5 час. Выделяют 0,35 *г* 16β-метилаллопрегнандиол-3β, 17α-она-20 (V) с т. пл. 244—245°; $[\alpha]_D^{20} = -23{,}8°$ ($c = 0{,}2$, диоксан); λ_{max} 3,00; 2,96; 5,87μ; $M_D = -82{,}93°$. Найдено: C 76,03; H 10,23%. $C_{22}H_{36}O_3$. Вычислено: C 75,82; H 10,41%.

Синтез 16β-метилаллопрегнандиола-3β, 17α-она-20. 1,5 *г* 16β-метил-Δ^5-прегненол-3β-он-20, т. пл. 196—197° (полученного из дегидропрегненолона с диазометаном через соответствующее пиразолиновое производное) растворяют в 50 *мл* диоксана и 20 *мл* ледяной уксусной кислоты и гидрируют в присутствии PtO_2. Получают 16β-метилаллопрегнанол-2β-он-20 с т. пл. 194—196°; λ_{max}3,02; 5,88μ. Продукт ацетилируют уксусным ангидридом в пиридине и без очистки ацетата проводят энолизацию путем кипячения с уксусным ангидридом в растворе толуола в присутствии сульфосалициловой кислоты. Далее приводят окисление мононадфталевой кислотой и омыление 2%-ным раствором NaOH. Выделяют 16β-метилаллопрегнандиол-3β, 17α-он-20 с т. пл. 243—245°; $[\alpha]_D^{20} = -24°$ ($c = 0,2$, диоксан). Смешанная проба этого вещества с полученным нами ранее депрессии температуры плавления не показала. ИК-спектры оказались идентичными.

Синтез 18-нор-17β-метил-17-изо-$\Delta^{5,13}$-прегнадиендиол-3β, 16β-она-20. 3-Ацетат 10-кеталя-16α, 17-α-оксидо-Δ^5-прегненол-3β-он-20 (I) кипятят с уксусным ангидридом. Выделяют 3,16-диацетат-18-нор-17β-метил-17-изо-$\Delta^{5,13}$-прегнадиендиол-3β, 16β-он-20 с т. пл. 214—216°; $[\alpha]_D^{20} = -10°$ ($c = 1$, хлороформ). При омылении кислотным способом получают 18-нор-17β-метил-17-изо-$\Delta^{5,13}$-прегнадиендиол-3β, 16 β-он-20 с т. пл. 189—190°, $[\alpha]_D^{20} = -130°$ ($c = 1$, хлороформ). Оба полученные вещества не показывают депрессии температуры плавления в смешанной пробе с соответствующими образцами, полученными нами ранее. ИК-спектры оказались также идентичными.

ВЫВОДЫ

Взаимодействие 3-ацетата 20-кеталя 16α, 17α-оксидо-Δ^5-прегненол-3β-она-20 с метилмагнийиодидом с последующим омылением продукта реакции ведет к образованию 16β метил-Δ^5-прегнендиол-3β, 17α-она-20. В качестве побочного продукта реакции образуется 18-нор-17β-метил-17-изо-$\Delta^{5,11}$-прегнадиендиол-3β, 16β-он-20.

Всесоюзный научно-исследовательский химико-фармацевтический институт им. С. Орджоникидзе
Институт химии природных соединений Академии наук СССР

Поступило 26.V.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. C. E. Arth, J. Fried, B. R. Johnston, D. R. Hoff, L. H. Sarett, R. H. Silber, H. C. Stoerk, C. A. Winter, J. Amer. Chem. Soc. 80, 3161 (1958).
2. E. P. Oliveto, R. Rausser, H. L. Herzog, E. B. Hershberg, S. Tolksdorf, M. Eisler, P. L. Perlman, M. M. Pechet, J. Amer. Chem. Soc. 80, 6687 (1958).
3. F. P. Oliveto, R. Rausser, L. Weber, A. L. Nussbaum, W. Gebert, C. T. Coniglio, E. B. Hershberg, S. Tolksdorf, M. Eisler, P. L. Perlman, M. M. Pechet, J. Amer. Chem. Soc. 80, 4431 (1958).
4. A. Wettstein, Helv. chim. acta 27, 1803 (1944).
5. E. P. Oliveto, R. Rausser, A. L. Nussbaum, W. Gebert, E. B. Hershberg, S. Tolksdorf, M. Eisler, P. L. Perlman, M. M. Pechet, J. Amer. Chem. Soc. 80, 4428 (1958).
6. H. L. Herzog и сотр., J. Amer. Chem. Soc. 81; 6478 (1959).
7. K. Heusler, A. Wettstein, Ber. 87, 1301 (1954).

Л. Х. ФРЕЙДЛИН, И. Ф. ЖУКОВА и В. Ф. МИРОНОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ СКОРОСТИ ГИДРИРОВАНИЯ ВИНИЛЬНЫХ И АЛЛИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ УГЛЕРОДА, КРЕМНИЯ, ГЕРМАНИЯ И ОЛОВА НА СКЕЛЕТНОМ НИКЕЛЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Известно [1], что в ионных реакциях скорость присоединения (например родана) к двойной связи соединений типа $R_3MCH=CH^2$ (где M=C, Si, Ge, Sn) возрастает от углерода к олову в следующем порядке: C<Si<Ge<Sn. В радикальных процессах (полимеризация) реакционная способность этих же соединений [2] находится в иной зависимости от природы атома M: Si>C>Ge>Sn.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

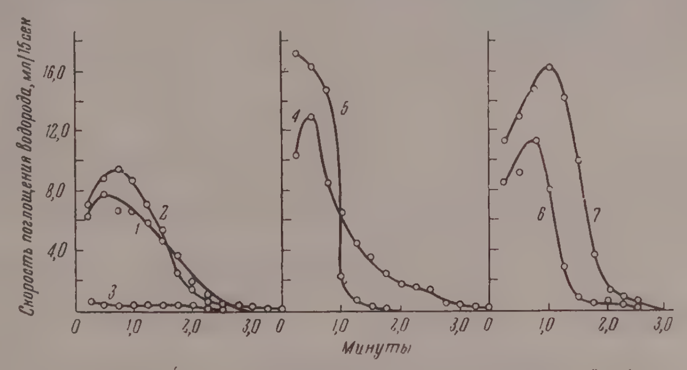
В настоящей работе на примере реакций гидрирования изучалась реакционная способность α- и β-этиленовых связей в соединениях:

$$(CH_3)_3CCH{=}CH_2,\ (CH_3)_3SiCH{=}CH_2,\ (CH_3)_3GeCH{=}CH_2,\ (C_2H_5)_3SnCH{=}CH_2$$

и

$$(CH_3)_3CCH_2CH{=}CH_2,\ (CH_3)_3SiCH_2CH{=}CH_2,\ (CH_3)_3GeCH_2CH{=}CH_2,$$
$$(C_2H_5)_3SnCH_2CH{=}CH_2$$

В работе применялся скелетный никелевый катализатор, приготовленный выщелачиванием Ni-Al сплава (1 : 1) 20%-ной едкой щелочью. Катализатор взвешивался на торзионных весах в спирте. Опыты проводились в утке при интенсивном перемешивании (700—800 качаний в минуту). В реакцию вводились эквимолекулярные количества соединений, соответствующие расходу ~ 50 *мл* водорода. Скорость реакции характеризовалась скоростью поглощения водорода во времени, показанной на фиг., и полупериодом реакции τ/2, приведенном в таблице. Отсчеты проводились через 15 сек.



Из таблицы видно, что скорость гидрирования винильных соединений убывает от кремния к германию и углероду: их τ/2 составили соответственно 25, 32 и 65 сек. Винилтриэтилолово гидрировалось крайне медленно: скорость поглощения водорода не превышала 0,3 *мл/сек* (опыты 1, 3, 5 и 7). Как видим, реакционная способность винильной группы в реакции каталитического гидрирования существенно зависит от природы атома, с которым она связана. Скорость насыщения аллильной группы также зависит от природы атома, с которым она связана. И в этом случае скорость присоединения водорода убывает от кремния и германия к углероду: их τ/2 составили соответственно 41,41 и 58 сек. Однако аллилтриэтилолово на скелетном никелевом катализаторе уже совсем не гидрировалось (опыты 2, 4, 6 и 8). Реакционная способность двойной связи зависит также от ее положения относительно гетероатома. Из таблицы и фиг. 1 видно, что винильные соединения кремния, германия и олова гидрируются быстрее, чем соот-

Таблица

Никель скелетный 0,1 *г*; 96%-ный этиловый спирт—10 *мл*

Номер опыта	Гидрируемое соединение	Количество вещества, *г*	Расход водорода, *мл*		Скорость гидрирования по τ/2 сек	Константы исходных веществ		
			теорет.	факт.		т. кип. 0°С (*р мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}
1	$(CH_3)_3CCH{=}CH_2$	0,1909	50,8	40,0	65	41,2(760)	1,3770	0,6529
2	$(CH_3)_3CCH_2CH{=}CH_2$	0,2598	58,0	50,7	58	72(745)	1,3914	0,6827
3	$(CH_3)_3SiCH{=}CH_2$	0,2310	51,0	47,5	25	54,6(744)	1,3910	0,6903
4	$(CH_3)_3SiCH_2{-}CH{=}CH_2$	0,2652	51,0	47,5	41	85,4(752)	1,4075	0,7195
5	$(CH_3)_3GeCH{=}CH_2$	0,3092	48,0	40,0	32	70,6(735)	1,4153	0,9970
6	$(CH_3)_3GeCH_2{-}CH{=}CH_2$	0,3581	50,8	41,6	41	101(764)	1,4333	0,9952
7	$(C_2H_5)_3SnCH{=}CH_2$	0,5315	51,1	*	*	174(750)	1,4780	1,2133
8	$(C_2H_5)_3SnCH_2CH{=}CH_2$	0,5566	50,5	0	0	63(5)	1,4900	1,2231

* Реакция не доведена до конца вследствие малой скорости гидрирования.

ветствующие аллильные производные (опыты 3, 5, 7 и 4, 6, 8 кривые *3*, *5*, *7* и *4*, *6*). Соединения углерода показывают обратную зависимость, т. е. винилтриметилметан гидрируется медленнее, чем аллилтриметилметан (опыты 1 и 2, кривые *1* и *2*). В связи с этим интересно отметить, что реакционная способность винилсиланов в радикальных реакциях присоединения значительно больше, чем аллилсиланов [3—5], в то время как в ионных реакциях аллилсиланы более реакционноспособны, чем винилсиланы [6].

ВЫВОДЫ

1. Скорость гидрирования соединений типа $(CH_3)_3MCH{=}CH_2$ и $(CH_3)_3MCH_2CH{=}CH_2$, где M — C, Si, Ge, Sn на скелетном никелевом катализаторе убывает, примерно в том же порядке, что и реакционноспособность этих соединений в радикальной реакции полимеризации: $Si > Ge > C > Sn$.

Винильные соединения кремния, как и в радикальных реакциях присоединения, гидрируются быстрее, чем аллильные. Аналогично ведут себя винильные и аллильные двойные связи в соединениях германия и олова, тогда как соединения углерода показывают обратную зависимость.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
27.V.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Ф. Миронов, Ю. П. Егоров и А. Д. Петров, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 1400.
2. В. В. Коршак, А. М. Полякова, В. Ф. Миронов и А. Д. Петров, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 178.
3. В. В. Коршак, А. М. Полякова, А. А. Сахарова, А. Д. Петров и В. Ф. Миронов, Ж. общ. химии **27**, 2445 (1957).
4. Е. А. Чернышев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 80.
5. В. Ф. Миронов и Л. Л. Щуковская, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 760
6. А. А. Бугоркова, В. Ф. Миронов и А. Д. Петров, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 474.

А. Т. БАЛАБАН

К ВОПРОСУ О СИСТЕМАТИЗАЦИИ ТИПОВ ТРОЙНЫХ СВЯЗЕЙ

Исключительная устойчивость гомодвухатомной молекулы N_2 обусловлена электронной конфигурацией замкнутого слоя $KK(z\sigma)^2(y\sigma)^2(x\sigma^2)(w\pi)^4$ [1], в которой все связывающие молекулярные орбиты заполнены. Гетеродвухатомная молекула CO, которая, подобно N_2, образуется из любого химического соединения, содержащего соответствующие атомы, при температурах выше 1000°, обладает аналогичной электронной конфигурацией. Существуют и другие молекулы, образующиеся из любого химического соединения при очень высоких температурах: HCN, C_2H_2 и NO. Все эти молекулы имеют тройную связь (NO обладает, однако, особого типа связью) и благодаря их большой термической стойкости они применяются для достижения температур выше 5000° [2]. Таким образом можно предположить существование трех родов замкнутых электронных конфигураций у соединений элементов первого малого периода: октет σ-электронов в насыщенных соединениях с гибридизацией sp^3 (например метан, алмаз); ароматический секстет π-электронов с гибридизацией sp^2 (например бензол, графит) и еще третий род, распространение которого еще не общепринято, квартет π-электронов в молекулах с тройной связью и гибридизацией sp (например N_2).

Все известные, а также и некоторые неизвестные молекулы с тройной связью можно вывести попарным сочетанием следующих типов атомов:

$$|\overset{\ominus}{\mathrm{C}}\div \qquad |\mathrm{N}\div \qquad |\overset{\oplus}{\mathrm{O}}\div \qquad (а)$$

$$\mathrm{R}-\overset{\ominus}{\mathrm{B}}\div \qquad \mathrm{R}-\mathrm{C}\div \qquad \mathrm{R}-\overset{\oplus}{\mathrm{N}}\div \qquad (б)$$

(Точками обозначаются π-электроны, вертикальной линией *p*-электроны и горизонтальной линией σ-электроны; см. также [3, 4].) Только молекулы и ионы, образованные сочетанием атомов типа (а) (первая строчка), обладают электронной конфигурацией

замкнутого слоя. Молекулы и ионы, в которых участвуют атомы типа (б) (вторая строчка), не имеют p-орбит и уже не обладают высокой устойчивостью предыдущих молекул (тот факт, что p-орбиты из N_2, соответственно CO, участвуют в молекулярной связи, следует из полного, соответственно почти полного, отсутствия основности у этих молекул, поэтому формулы $\cdot N \div\div N \cdot$ и $^{\ominus}|C \div\div O|^{\oplus}$ не вполне удовлетворительны). На основании этих аргументов мы предполагаем: что: 1) необычная кислотность ацетилена или синильной кислоты не обусловлена исключительно возрастанием доли s-орбит в гибриде или поляризацией атомов [5], а главным образом тем, что в результате ионизации образуются ионы $^{\ominus}|\dot{C} \div\div C|^{\ominus}$ и $^{\ominus}|C \div\div N|$, с электронной конфигурацией, аналогичной азоту, и что 2) образование ацетилена и синильной кислоты при повышенной температуре не обусловлено исключительно их эндотермичностью, а образованием тех же ионов в газовой фазе (или $|N \div\div O|^{\oplus}$ в случае синтеза NO). Последнюю гипотезу можно было бы проверить, анализируя при помощи масс-спектрометра газы, образующиеся при получении HCN способом Андрусова или C_2H_2 при крекинге метана.

Из еще неизвестных молекул с тройной связью, предсказанных на основании предложенной систематизации, наиболее интересными являются молекулы, содержащие бор. Губо [6] предполагает, что в случае соединений бора не получаются порядки связей выше 2, в силу малой электроотрицательности бора. Другой причиной может быть та, что все вообразимые соединения с тройной связью, содержащие бор, производятся от типа $R-\overset{\ominus}{B}\div$ [см. строчку (б)], которые не могут обладать замкнутой электронной конфигурацией.

Тройная связь в молекулах, содержащих атомы, сильно отличающиеся друг от друга своей электроотрицательностью, как, например $^{\ominus}|B \div\div F|^{\oplus}$ [7], также неустойчива.

Возникает вопрос, устойчива ли молекула-ион $^{\oplus}|O \div\div O|^{\oplus}$, несмотря на то, что она несет два заряда и что тип атома $|\overset{\oplus}{O}\div$ обладает очень высокой электроотрицательностью. Последовательные потенциалы ионизации молекулы O_2 [8, 9] не подтверждают эту устойчивость. Этот вопрос мог бы быть разрешен при помощи масс-спектра кислорода, обогащенного O^{18} при напряжении ионизации выше 50 V; если ионы $O_2^{2\oplus}$ устойчивы, то следует ожидать возникновение пика соответствующей интенсивности при $m/e=17$, обусловленного частицей $^{\oplus}|O^{16} \div\div O^{18}|^{\oplus}$.

Выражаю свою глубокую благодарность В. Н. Кондратьеву и М. И. Виннику за ценные замечания.

ВЫВОДЫ

Все известные соединения с тройной связью подразделены на два типа. К первому типу отнесены молекулы и ионы, обладающие электронной конфигурацией замкнутого слоя. Тройная связь в этих соединениях отличается высокой прочностью. Ко второму типу отнесены молекулы и ионы, образованные атомами, не имеющими p-орбит, чем и обусловливается непрочность этого типа тройной связи.

Институт Атомной физики
Бухарест

Поступило
20.VI.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. C. A. Coulson, Valence, Oxford, 1952, стр. 91.
2. A. V. Grosse и сотрудники, J. Amer. Chem. Soc. 77, 2026 (1955); 78, 2020 (1956).
3. A. T. Balaban, Studii si Cercetări de Chimie **7**, 257 (1959).
4. R. C. Gillis, P. F. Nelson, J. Chem. Educ. **31**, 546 (1954).
5. М. И. Батуев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 558.
6. J. Goubeau, Angew. Chem. **69**, 77 (1957).
7. K. Fajans, Chem. Engng. News. **27**, 900 (1949).
8. H. D. Hagstrum, J. T. Tate, Phys. Rev. **59**, 354 (1941).
9. F. H. Field, J. L. Franklin, Elektron Impact Phenomena and the Properties of Gaseous Ions, Academic Press, N. Y., 1957, стр. 279.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 12

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

О СТАТЬЕ ПРОФ. В. К. СЕМЕНЧЕНКО «О ДВУХ ПРЕДЕЛЬНЫХ СЛУЧАЯХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ»*

Глубокоуважаемый редактор!

В упомянутой статье, опубликованной в № 2 Вашего журнала за 1959 г. (стр. 368), проф. В. К. Семенченко попытался доказать, что теорема Нернста якобы вытекает из первого и второго начал термодинамики при условии максимальной устойчивости термодинамического равновесия системы. Нам представляется, что автор, раньше чем исследовать предельный случай $D \to \infty$, должен был бы доказать, не используя тепловую теорему Нернста, что этот случай не лишен физического смысла. Если бы автору удалось найти такое доказательство, то это означало бы, что ему действительно удалось показать, что теорема Нернста является следствием первых двух начал термодинамики. Однако автор произвольно принял условие $D \to \infty$, эквивалентное $\frac{T}{c_v} \to \infty$, которое по существу уже предопределяет недостижимость абсолютного нуля температуры. Задавшись условием $D \to \infty$, проф. В. К. Семенченко, естественно приходит к тому, что

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p \to \infty; \quad \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T - \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s; \; s_0 \to 0,$$

т. е. к известной энтропийной интерпретации той же теоремы.

Таким образом, выкладки В. К. Семенченко не могут рассматриваться как доказательство того, что теорема Нернста вытекает из первых двух начал термодинамики, поскольку произвольно принятое условие $D \to \infty$ не вытекает ни из первого, ни из второго начала термодинамики и вообще никак автором не доказывается. По нашему убеждению, исходя только из первых двух начал термодинамики и условия устойчивости термодинамического равновесия системы, невозможно доказать, что предельный случай, когда $D \to \infty$, может иметь реальный физический смысл.

В. Н. Масюков и Л. М. Цукерник

Всесоюзный научно-исследовательский
институт механизации сельского хозяйства

Поступило
29.III.1960
Переработано
26.IX.1960

---

* Так как авторы не являются сотрудниками Академии наук СССР, то «Письмо» печатается по решению Редколлегии от 13.IX.1960.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 12

СОДЕРЖАНИЕ ЗА 1960 г.

№ 1

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

№ 2

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

ХРОНИКА

№ 3

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

№ 4

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

№ 5

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

ХРОНИКА

№ 6

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

№ 7

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

ХРОНИКА

№ 8

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

№ 9

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

ХРОНИКА

№ 10

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

ХРОНИКА

№ 11

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

№ 12

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 12

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

СОДЕРЖАНИЕ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

CONTENTS

SHORT COMMUNICATIONS

LETTERS TO THE EDITOR

Цена 15 руб.

с 1.I.—1961 г.—1 руб. 50 коп.

